COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SEIZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1973

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1973

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence et structure d'un dihydrate de fluorure de zinc.* Note (*) de Mmes **Martine Nierlich**, **Pierrette Charpin** et **Paulette Herpin**, présentée par M. Francis Perrin.

Le dihydrate de fluorure de zinc se forme par évaporation à 34°C, d'une solution fluorhydrique de ZnF_2. La structure a été déterminée à l'aide de la projection de la fonction de Patterson. Le zinc se trouve dans un environnement octaédrique constitué par quatre atomes de fluor et deux atomes d'oxygène, chaque atome de fluor étant partagé entre deux atomes de zinc.

Les structures des fluorures hydratés ont été précédemment étudiées pour les deux formes de ZnF_2, 4 H_2O (1), mais les renseignements obtenus par diffraction X n'ont pas permis de distinguer les atomes de fluor et d'oxygène dans l'environnement octaédrique du zinc. La structure du dihydrate par contre, est un cas dans lequel les atomes de fluor et d'oxygène sont distingués et positionnés par l'étude cristallographique aux rayons X.

De petits cristaux aciculaires sont obtenus par évaporation lente d'une solution de ZnF_2, HF 40 % à 34°C. L'analyse thermique différentielle conduite sous atmosphère d'azote, correspond à la perte d'environ deux molécules d'eau, à 100°C. La décomposition à l'air aboutit, comme pour les tétrahydrates à un hydroxyfluorure, ZnOHF. Cette nouvelle phase est donc un hydrate inférieur du fluorure de zinc. Le nombre exact de molécules d'eau sera déterminé à l'aide de la structure.

Les diagrammes de diffraction sont obtenus avec la radiation K_α du cuivre. Les intensités, mesurées au densitomètre sur les clichés intégrés de Weissenberg, sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, puis mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des tables du « Los Alamos Scientific Laboratory » (2). La correction d'absorption est négligée, étant donné les dimensions du cristal.

Les cristaux observés sont maclés : ils sont montés de façon à ce que l'axe de l'aiguille coïncide avec l'axe de rotation de la chambre de Weissenberg. Cet axe, [010], est commun aux deux individus qui se distinguent dans le plan réciproque contenant les nœuds (h 0 l). La macle par contact a pour plan de composition et plan de macle le plan (101) : son obliquité est de 8°22.

$ZnF_2, 2\,H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 13{,}103\ \text{Å} \pm 0{,}026; \quad b = 3{,}120\ \text{Å} \pm 0{,}010; \quad c = 15{,}080\ \text{Å} \pm 0{,}032;$$
$$Z = 8; \quad d_{oBs} = 3{,}07; \quad d_{oAl} = 3{,}00).$$

Le tableau I donne le diagramme Debye Scherrer.

TABLEAU I

I	d	h k l	I	d	h k l	I	d	h k l
F.......	4,94	2 0 2	m.......	2,26	3 1 3	mf......	1,75	1 1 7
mF.....	3,76	0 0 4	ff.......	2,13	1 1 5	m.......	1,66	5 1 5
m.......	3,27	4 0 0	f........	2,09	6 0 2	m.......	1,63	{ 4 0 8 / 8 0 0
m.......	2,97	1 1 1	mF.....	1,98	5 1 1	mf......	1,59	7 1 1
ff.......	2,60	1 1 3	m.......	1,94	3 1 5	mf......	1,52	7 1 3
F.......	2,50	{ 3 1 1 / 4 0 4	m.......	1,88	0 0 8	mf......	1,51	{ 0 2 2 / 8 0 4
mF.....	2,34	2 0 6	m.......	1,86	5 1 3			

F, forte; m, moyenne; f, faible.

Les règles d'extinction observées conduisent à deux groupes de symétrie possibles : F *d d* 2 et F *d d d*. Une hypothèse de structure faite dans F *d d d* a confirmé ce groupe.

Une réflexion interdite par les deux groupes (0 2 0 avec $k = 4\,n$ pour 0 k 0) a été expliquée par la double diffraction de Renninger.

La structure a été déterminée à l'aide de la projection de la fonction de Patterson suivant l'axe [010]. L'affinement des paramètres atomiques, sans tenir compte des hydrogènes, effectué à l'aide du programme de moindres carrés de Busing, Martin, Levy ([3]), a conduit à un facteur de reliabilité R = 0,10. En introduisant les facteurs d'agitation thermique atomique isotrope, le facteur de reliabilité tombe à 0,08 (tableau II).

TABLEAU II

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	x	y	z	$B_{(at)}$ (Å^2)
Zn^{++}................	0	0	0	0,146
F^-..................	0,104	0,50	0	0,239
$O^=$..................	0	0	0,129	1,81

Une hypothèse raisonnable, à partir des distances O—F (2,70 Å) et des angles F—O—F (96°), pour l'établissement des liaisons hydrogène permet de déduire les positions des hydrogènes qui seront précisées ultérieurement par diffraction de neutrons.

L'environnement en fluor du zinc, est formé de carrés qui, par mise en commun de deux de leurs côtés, constituent des chaînes planes parallèles au plan (001) le long de l'axe [010]. Deux molécules d'eau axiales viennent terminer l'octaèdre entourant l'atome de zinc. Des liaisons hydrogènes du type O—H...F reliant entre elles ces différentes chaînes assurent la cohésion du cristal.

Cette structure peut être vue comme la structure idéale dont dérive celle de CuF_2, 2 H_2O [(4), (5)] dans laquelle les atomes d'hydrogène ont été localisés par diffraction de neutrons.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) M. Nierlich, P. Charpin et P. Herpin, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 948.

(2) *Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Los Alamos-New Mexico, LA-3056, 1964.

(3) Busing, Martin et Lévy, Oakridge National Laboratory, 1962.

(4) S. Geller et W. L. Bond, *J. Chem. Phys.*, 29, nº 4, 1958, p. 925.

(5) S. C. Abrahams et E. Prince, *J. Chem. Phys.*, 36, nº 1, 1962, p. 50.

M. N. et P. C. : *C. E. N. Saclay, Division de Chimie, Service de Chimie physique,* B. P. nº 2, 91190 *Gif-sur-Yvette, Essonne;*

P. H. : *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C. N. R. S.,* 9, *quai Saint-Bernard,* 75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques observations sur la formation et la structure du chromite de lanthane*, $LaCrO_3$. *La phase à température ambiante.*

Note (*) de M. **Nobuzo Terao**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Nous avons préparé le chromite de lanthane $LaCrO_3$, sous forme de poudre et sous forme de couche mince. La structure des deux différents produits fait l'objet de notre étude par diffraction des rayons X et par diffraction électronique. A température ambiante, les deux formes ont une structure cristallographique appartenant au système orthorhombique. Nous pouvons confirmer, par nos résultats de dilatométrie, une transformation de phase vers 270°C.

Après les premiers travaux importants de L. Néel et ses collaborateurs sur les propriétés magnétiques des ferrites de terres rares [1], de nombreux chercheurs ont étudié leur structure cristalline ainsi que les propriétés physiques des substances analogues. Ces substances de formule ABO_3 présentent normalement une structure de type perovskite.

Pour les besoins d'une étude sur l'oxydation de certains alliages à base de cobalt dont la résistance à l'oxydation à haute température est sensiblement améliorée par l'addition d'un faible pourcentage de l'élément terre rare (lanthane), nous avons eu l'occasion de préparer le chromite de lanthane, $LaCrO_3$, et d'examiner sa structure par diffraction des rayons X et diffraction électronique. Autrefois, $LaCrO_3$ à température ambiante était considéré comme appartenant au système cubique de paramètre $a = 3,88$ ou $3,90$ Å [2], mais des études récentes montrent qu'il s'apparente mieux au système orthorhombique [[3], [4]]. $LaCrO_3$ et $GdFeO_3$ sont des corps isomorphes, leur groupe d'espace est D_{2h}^{16}-P $b\ n\ m$ [5].

a. Formation de la phase $LaCrO_3$. — Nous avons tout d'abord préparé $LaCrO_3$ à partir de mélanges équimoléculaires de poudres La_2O_3 et Cr_2O_3 par chauffage aux températures de 1000 à 1100°C. La vitesse de la réaction $La_2O_3 + Cr_2O \rightarrow 2\ LaCrO_3$ varie considérablement suivant la pression d'oxygène; la réaction se produit dans l'air ou dans l'oxygène à pression atmosphérique beaucoup plus rapidement que dans le vide ou dans un courant d'argon ou d'azote. Par exemple, quand on chauffe la pastille comprimée de $La_2O_3 + Cr_2O_3$ dans un vide de 10^{-5} Torr à 1100°C, une forte proportion de La_2O_3 ne réagit pas, même après un chauffage de 200 h, par contre la pastille se transforme entièrement en $LaCrO_3$ après un chauffage d'environ 10 h à 1100°C dans l'air.

La poudre La_2O_3 n'est pas stable dans l'air. Elle se transforme facilement en $La(OH)_3$ en absorbant de l'humidité et par ce fait augmente considérablement de volume. Par contre, $LaCrO_3$ est stable dans l'air. La pastille comprimée ($La_2O_3 + Cr_2O_3$) par frittage présente une bonne consistance après le traitement thermique à haute température. Cependant, si cette

pastille contient encore une certaine quantité de La_2O_3 qui n'a pas réagi, elle se décompose graduellement en poudre dans l'air par l'expansion de volume due à la transformation $La_2O_3 \rightarrow La(OH)_3$.

La diffraction des rayons X, dont les résultats sont résumés dans le tableau, montre que $LaCrO_3$ à 20°C appartient au système ortho-

TABLEAU

Résultats des mesures sur $LaCrO_3$ *à* 20°C
(Orthorhombique : $a = 5{,}47_7$ Å, $b = 5{,}51_4$ Å et $c = 7{,}76_8$ Å)

Rayons X				Diffraction électronique	
Intensité	d_{obs} (Å)	Indice	d_{calc} (Å)	Intensité	d_{obs} (Å)
–	–	(101)	4,476	tf	4,47
m	3,885	(110) (002)	(3,885) (3,884)	M	3,886
f	3,477	(111)	3,476	m	3,474
F	2,746	(112) (200)	(2,747) (2,739)	F	2,744
–	–	(021)	2,598	f	2,592
–	–	(120)	2,462	f	2,468
f	2,342	(121) (103)	(2,347) (2,341)	m	2,348
m	2,245	(022)	2,248	M	2,250
–	–	(113)	2,155	f	2,152
–	–	(122)	2,080	f	2,083
M	1,942	(220) (004)	(1,943) (1,942)	M	1,944
–	–	(023)	1,888	f	1,890
–	–	(123)	1,784	m	1,789
f	1,736	(130) (222) (114)	(1,742) (1,738) (1,737)	m	1,739
tf	1,692	(131)	1,700	f	1,699
m	1,587	(132) (024)	(1,590) (1,588)	F	1,589
tf	1,497	(105) (321)	(1,495) (1,494)	f	1,494
–	–	(313)	1,440	f	1,439
m	1,374	(224) (400)	(1,373) (1,369)	M	1,374
–	–	(223)	1,315	m	1,316
f	1,294	(330) (006)	1,295	m	1,295

rhombique de paramètres $a = 5{,}47_7$ Å, $b = 5{,}51_4$ Å et $c = 7{,}76_8$ Å. Ces valeurs sont en bon accord avec des résultats obtenus par S. Geller [3] ($a = 5{,}47_7$ Å, $b = 5{,}51_4$ Å et $c = 7{,}75_5$ Å) ou par S. Quezel-Ambrunaz et M. Mareschal [4] ($a = 5{,}51_5$ Å, $b = 5{,}47_9$ Å et $c = 7{,}75_3$ Å).

En variant la composition des mélanges de poudre, La_2O_3 et Cr_2O_3, nous avons confirmé que $LaCrO_3$ est la seule phase intermédiaire dans le système La_2O_3-Cr_2O_3 après chauffage à haute température.

b. TRANSFORMATION DE STRUCTURE. — Nous avons poursuivi notre étude par des mesures de dilatométrie dans un domaine de températures allant de 20 à 450°C sur des barreaux frittés de $LaCrO_3$. Les résultats, représentés dans la figure 1, montrent qu'il y existe une transformation de structure à environ 270°C. Nos observations s'accordent avec des résultats rapportés dans la littérature [6]. Les études récentes montrent que le schéma de la transformation de phase : orthorhombique → rhom-

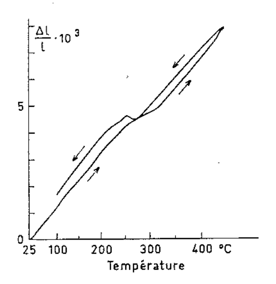


Fig. 1. — Mesure de dilatométrie sur $LaCrO_3$. Relation entre l'allongement du barreau $\Delta l/l$ et la température. La longueur initiale du barreau l est de 25,5 mm.

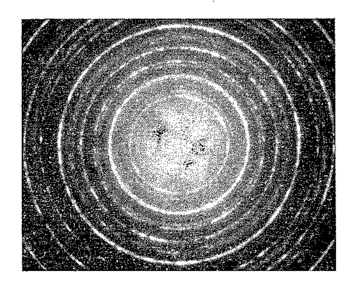


Fig. 2. — Diagramme de diffraction électronique de $LaCrO_3$ à température ambiante. L'échantillon a été préparé par chauffage dans l'air de la couche double évaporée de Cr + La pendant 10 mn à 1100°C.

boédrique → cubique est fréquemment observé sur les cristaux de type perovskite ABO_3. Nous avons aussi confirmé qu'il n'est pas possible de retenir la phase à haute température par simple trempe à l'eau.

c. EXAMEN DES COUCHES MINCES PAR DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — L'étude de la structure à haute température par diffraction électronique à transmission nous a amené à préparer des couches minces de $LaCrO_3$ de quelques centaines d'angströms d'épaisseur. La synthèse des couches minces de $LaCrO_3$ à partir des poudres Cr_2O_3, La_2O_3 ou $LaCrO_3$ par évaporation sous vide est très difficile par le fait que ces cristaux ont un point de fusion très élevé.

Après avoir essayé plusieurs méthodes, nous avons obtenu des résultats satisfaisants par traitement thermique d'une couche double de La et Cr évaporée. La technique est la suivante. On dépose une couche de chrome suivie d'une couche de lanthane sur une face clivée de NaCl; l'opération d'évaporation se passe sous pression de 10^{-5} Torr. La couche mince ainsi préparée est ensuite libérée de son support de NaCl et recueillie sur une plaquette circulaire de platine. Cette plaquette a 3 mm de diamètre et 0,03 mm d'épaisseur. Elle est percée de petits trous de 0,05 $\sim$ 0,1 mm de diamètre et joue le rôle de porte-échantillon pour l'observation en diffraction électronique. Le lanthane se transforme rapidement en La_2O_3 puis en La $(OH)_3$ dans l'air. Par un chauffage dans l'air, de 10 à 20 mn, à une température comprise entre 900 et 1100°C, cette double couche évaporée se transforme en $LaCrO_3$ stable.

Les paramètres réticulaires de cette phase orthorhombique varient légèrement d'un échantillon à l'autre en égard aux écarts de stœchiométrie. Cependant, il est possible de préparer des couches minces dont la composition est presque identique à celle du $LaCrO_3$, synthétisé à partir de mélanges équimoléculaires en La_2O_3 et Cr_2O_3, en contrôlant la quantité de chrome et lanthane lors de l'évaporation sous vide. La figure 2 montre un de ces exemples. Ce diagramme de diffraction électronique présente plusieurs réflexions faibles qui ont échappé à l'observation précédente par rayons X. La deuxième partie du tableau résume des résultats de mesures, obtenus sur la couche mince de $LaCrO_3$ à température ambiante par diffraction électronique.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.
(2) A. Wold et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1029.
(3) S. Geller, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 243.
(4) S. Quezel-Ambrunaz et M. Mareschal, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 86, 1963, p. 204.
(5) M. Marezo, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 300.
(6) S. Geller et P. M. Raccah, *Phys. Rev.*, 2 B, 1970, p. 1167.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées,
Université Catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve,*
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique d'oxydation du ferrocène en phase homogène (Mélanges d'eau et de méthanol)*. Note (*) de MM. **Claude Le Feuvre** et **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de l'oxydation du ferrocène (Fc) en phase homogène montre que le mécanisme de cette réaction dépend essentiellement de la nature de l'oxydant utilisé. L'existence de deux formes oxydées Fc^+ et Fc_2^+ [1] permet d'expliquer les cinétiques observées, en particulier pour les cas limites simples correspondant à l'oxydation en milieu acide par la parabenzoquinone (réaction rapide) ou par l'eau oxygénée (réaction lente et autocatalytique).

L'étude de l'oxydation électrochimique du ferrocène (Fc) montre [1] qu'il existe deux formes oxydées de ce composé : le cation ferricinium (Fc^+) jaune et un dimère semioxydé (Fc_2^+) bleu. L'étude cinétique de l'oxydation en phase homogène a été effectuée dans divers mélanges d'eau et de méthanol en suivant l'apparition de Fc_2^+ par spectrophotométrie ($\lambda = 6\,200$ Å). Les résultats obtenus montrent que, non seulement la vitesse d'obtention du produit final, mais aussi la forme même des enregistrements cinétiques, dépendent essentiellement de la nature de l'oxydant utilisé. Les exemples qui suivent correspondent à deux types de comportements à la fois simples et caractéristiques (étudiés dans un mélange contenant 43,2 % de méthanol en masse).

1. Oxydation par la parabenzoquinone en milieu nitrique. — L'apparition de l'espèce bleue est très rapide ($t_{1/2}$ de l'ordre de quelques centièmes de seconde) et a été suivie par la méthode du « flux stoppé ». Lorsque la concentration en protons est suffisamment élevée pour pouvoir être considérée comme constante tout au long de la réaction, celle-ci est d'ordre 1 par rapport au ferrocène et d'ordre 1 par rapport à la quinone.

2. Oxydation par H_2O_2 en milieu sulfurique. — Le processus global est lent et la vitesse initialement faible passe par un maximum. En outre, elle augmente avec la concentration en oxydant mais reste invariante lorsque la teneur en ferrocène varie. Quelques courbes caractéristiques de cette évolution ont été reportées sur la figure 1.

L'existence de l'équilibre rapide :

$$Fc + Fc^+ \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Fc_2^+$$

très déplacé vers la droite dans le milieu utilisé permet d'expliquer ces différences de comportement.

1° L'oxydation par la quinone s'effectue rapidement selon

(3) $$Fc + Ox \rightarrow Fc^{+} + Red.$$

(La notation Ox/Red pour le couple antagoniste lors de l'échange d'un électron a été retenue pour permettre un emploi systématique.) Le ferricinium ainsi apparu est immédiatement consommé par le ferrocène présent

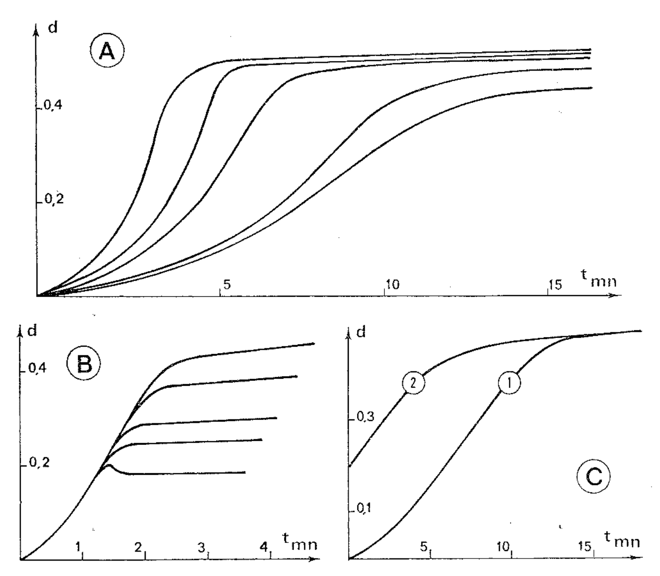


Fig. 1. — Oxydation du ferrocène par l'eau oxygénée en milieu sulfurique ($|H^+| = 0,4$ N) dans un mélange eau-méthanol contenant 43,2 % de méthanol en masse.

(A) Variation de la densité optique (à $\lambda = 630$ nm) en fonction du temps, pour diverses concentrations initiales en eau oxygénée. *De gauche à droite*, $|H_2O_2|_0$ varie de $6,5.10^{-3}$ N à $1,3.10^{-3}$ N; $|Fc|_0 = 10^{-3}$ M; largeur de la cuve : $l = 2$ cm.

(B) Influence de la concentration initiale en ferrocène ($|Fc|_0$ varie de 10^{-3} M à 4.10^{-4} M; $|H_2O_2|_0 = 1,3.10^{-2}$ N; $l = 2$ cm).

(C) Vérification de la catalyse par Fc_2^+ :

Courbe 1 : $|Fc|_0 = 1,25.10^{-3}$ M, $|H_2O_2|_0 = 1,3.10^{-3}$ N;
Courbe 2 : $|Fc|_0 = 6,2.10^{-4}$ M, $|H_2O_2|_0 = 6,5.10^{-4}$ N, $|Fc_2^+|_0 = 3.10^{-4}$ M.

[réaction (1)] et on peut lui appliquer le principe de l'état stationnaire ($V_1 - V_3 = 0$). La vitesse d'apparition de l'espèce bleue Fc_2^+ est alors donnée par

$$\frac{d\,(Fc_2^+)}{dt} = V_1 = V_3 = k_3\,(Fc)\,(Ox),$$

ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

A 43,2 % en masse de méthanol et $|H^+| = 0,1$ N on trouve ainsi :

$$k_3 = 7,7.10^3 \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1} \qquad (t = 20^\circ\text{C}).$$

2° Lorsque l'on emploie l'eau oxygénée comme oxydant, la réaction (3) est lente. Or le Fc_2^+ formé comme précédemment est lui-même susceptible d'être oxydé en 2 Fc^+ selon

(4) $$Fc_2^+ + Ox \rightarrow 2\,Fc^+ + Red.$$

Les 2 Fc^+ ainsi apparus redonnent 2 Fc_2^+ par (1) et le processus devient autocatalytique. La réaction (3), lente par rapport aux autres, joue alors

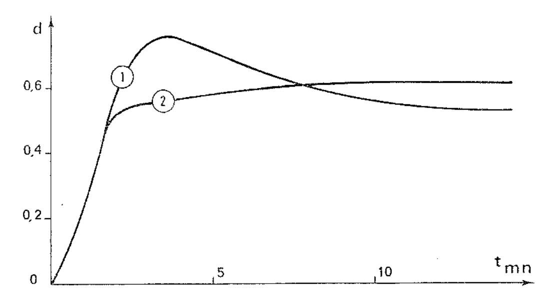


Fig. 2. — Influence de la nature de l'acide sur l'oxydation du ferrocène par l'eau oxygénée :

Courbe 1 : $|HCl| = 0,4$ N; Courbe 2 : $|H_2SO_4| = 0,4$ N.

uniquement le rôle d'une réaction d'initiation. En appliquant à nouveau le principe de l'état stationnaire à l'espèce Fc^+, il vient

$$\frac{d\,(Fc^+)}{dt} = 2\,V_4 - V_1 = 0,$$

$$\frac{d\,(Fc_2^+)}{dt} = V_1 - V_4 = k_4\,(Fc_2^+)\,(Ox).$$

Ce schéma conduit par conséquent à une réaction d'ordre 0 par rapport au ferrocène conforme aux observations expérimentales (*fig.* 1 B). L'analyse des enregistrements montre en outre que la réaction observée est effectivement du premier ordre par rapport à l'oxydant et par rapport à l'espèce bleue Fc_2^+ formée.

Remarque. — Dans le cas de l'oxydation par la quinone, la réaction (4) a été négligée car elle est lente par rapport à (3). Cependant, avec le même oxydant, mais dans des conditions expérimentales différentes, son intervention peut se traduire par un ordre apparent expérimental légèrement supérieur à un par rapport à l'oxydant et au ferrocène.

L'espèce semioxydée Fc_2^+ est par conséquent susceptible d'apparaître par deux voies concurrentes. Les exemples que nous avons choisi de présenter, tels que l'un des processus est prépondérant par rapport à l'autre, apparaissent donc comme des cas limites.

L'emploi d'autres oxydants conduit à des lois cinétiques plus complexes et nous nous bornerons à signaler que l'autocatalyse peut également être constatée lors de l'oxydation par un bromate ou un iodate. La nature de l'acide utilisé pour fixer le pH du milieu joue en outre un rôle déterminant dans la deuxième partie de la réaction (*fig.* 2). Le cation ferricinium est en effet plus ou moins complexable par de nombreux anions et la stabilisation qui en résulte favorise l'oxydation lente de Fc_2^+ en Fc^+, le résultat final dépendant à la fois du potentiel Redox du couple antagoniste et de la concentration du complexant présent en solution.

Les différents exemples que nous avons étudiés mettent en évidence la complexité des mécanismes d'oxydation du ferrocène qui ne peuvent être interprétés qu'en tenant compte des deux espèces oxydées Fc_2^+ et Fc^+ précédemment mises en évidence. La vérification rigoureuse des lois cinétiques correspondantes justifie le schéma d'équilibre proposé entre ces diverses formes.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) J. Lelièvre, C. Le Feuvre et R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1455.

Physicochimie des Solutions,
LA 146,
ENSCP,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par radiocristallographie et spectroscopie infrarouge du système constitué par le molybdate de sodium et le molybdate de chrome.* Note (*) de M. **Jean Bernard** et Mme **Françoise Nguyen Minh Hoang**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude du système constitué par le molybdate de sodium et le molybdate de chrome nous a permis de mettre en évidence deux molybdates doubles $NaCr(MoO_4)_2$ et $Na_{16}Cr_2(MoO_4)_{11}$, ainsi qu'un polymolybdate de sodium de formule probable $Na_6Mo_{10}O_{33}$, identifié au cours de la décomposition thermique de $NaCr(MoO_4)_2$.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude comparative des sulfates et molybdates doubles renfermant des cations monovalents et trivalents.

Au moment où il a été entrepris, seuls les systèmes $M^I_2MoO_4$-$M^{III}_2(MoO_4)_3$ dans lesquels M^{III} était, soit une lanthanide, soit le bismuth, avaient fait l'objet de recherches. Toutefois, depuis 1970, de nombreuses publications [(1) à (5)] ont été consacrées à l'étude de systèmes pour lesquels M^{III} = Fe, In, Sc, Al, Cr. Dans ces derniers systèmes, il a été isolé de nombreux molybdates répondant aux formules : $M^IM^{III}(MoO_4)_2$, $M^I_3M^{III}(MoO_4)_3$, $M^I_5M^{III}(MoO_4)_4$.

En particulier, une étude très brève du système Na_2MoO_4-$Cr_2(MoO_4)_3$ a été présentée par Trunov et Efremov (5) qui ont mis en évidence le molybdate double $NaCr(MoO_4)_2$; aucune caractéristique physico-chimique de ce corps n'est donnée par ces auteurs.

Les produits de départ, Na_2MoO_4 et $Cr_2(MoO_4)_3$, mélangés intimement après pesée, sont placés en ampoules scellées sous vide et maintenus à 600°C pendant 16 h (l'expérience prouve que des essais de plus longue durée conduisent aux mêmes produits).

Les diagrammes de poudre de rayons X ont été obtenus avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre, l'intensité des raies a été évaluée visuellement.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur appareil « Beckmann » IR 9, en milieu KBr, entre 400 et 4 000 cm^{-1},

Tableau I

d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative
6,80	30	3,37	30	2,72	50
3,99	70	3,24	30	2,63	70
3,95	30	2,86	40	2,33	30
3,92	60	2,79	40	2,26	30
3,85 à 3,81	100	2,77	90	2,19	30
3,72	50	2,75	50	2,03	30

1. Système Na_2MoO_4 - $Cr_2(MoO_4)_3$. — De nombreux systèmes $M^I_2SO_4$-$M^{III}_2(SO_4)_3$ donnent naissance aux composés ⟨ 1 : 1 ⟩ : $M^IM^{III}(SO_4)_2$ et ⟨ 3 : 1 ⟩ : $M^I_3M^{III}(SO_4)_3$. Par analogie, nous avons étudié d'abord les systèmes renfermant 1 mole de $Cr_2(MoO_4)_3$ pour 1 mole de Na_2MoO_4, puis les systèmes renfermant 1 mole du premier composé pour 3 moles du second.

— Dans le premier cas, on obtient le composé défini $NaCr(MoO_4)_2$, de couleur ocre, identifié par son spectre de rayons X (tableau I; seules les raies d'intensité visuelle supérieure à 30 sont répertoriées) et son spectre infrarouge (tableau II).

Tableau II

Vibrations de valence		Vibrations de déformation
ν_1	ν_3	ν_2
940-955 cm^{-1}	770 cm^{-1}	430 cm^{-1}
–	840 »	480 »
–	910 »	–

L'examen du tableau II permet de penser que l'édifice ionique contient des groupes MoO_4^{--} ayant la forme de tétraèdres déformés et les attributions ont été faites dans cette optique. La présence de deux bandes pour ν_2, et trois bandes pour ν_3 peut s'expliquer par une levée totale de dégénérescence des modes E et F_2 dans le groupe de site. Les deux bandes ν_1 seraient dues à des couplages. Cette interprétation est analogue à celle faite pour les molybdates doubles $KLn(MoO_4)_2$ (Ln = Gd, Dy, Ho, Er) et $KY(MoO_4)_2$, pour lesquels les ions MoO_4^{--} se trouvent sur des sites C_1 ([6]).

Il faut signaler qu'une autre possibilité d'explication est l'existence de plusieurs jeux de sites non équivalents sur lesquels se trouveraient les ions MoO_4^{--}. Ce problème ne pourrait être résolu que par la connaissance du groupe spatial.

Lorsque le mélange est réalisé dans les proportions 1 : 3, on n'observe pas la formation d'un molybdate double nouveau, mais un mélange de dimolybdate de sodium $Na_2Mo_2O_7$ et de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3. Ce résultat est analogue à celui obtenu par Trunov et Efremov ([5]).

Nous avons entrepris alors une étude plus systématique du système constitué par 1 mole de $Cr_2(MoO_4)_3$ et x moles de Na_2MoO_4 en faisant varier x de 0 à 50. Les résultats obtenus à 600°C sont les suivants :

— $0 < x < 1$: mélange de $Cr_2(MoO_4)_3$ et du sel $NaCr(MoO_4)_2$;

— $1 < x < 3$: mélange de $NaCr(MoO_4)_2$, $Na_2Mo_2O_7$, Cr_2O_3;

— $3 < x < 8$: il apparaît une phase nouvelle que nous appelons Y, accompagnée de $Na_2Mo_2O_7$ et Cr_2O_3;

— $x = 8$: Y avec quelques traces de $Na_2Mo_2O_7$ et Na_2MoO_4.

Il faut signaler que quelques raies intenses de Y coïncident avec des raies de $Na_2Mo_2O_7$, mais ne peuvent lui être attribuées puisque l'intensité des raies les plus fortes de $Na_2Mo_2O_7$ est beaucoup plus faible ici, ceci indiquant que $Na_2Mo_2O_7$ est présent, mais en petite quantité.

— $x > 8$: mélange de Y et Na_2MoO_4.

Nous avons donc fait l'hypothèse que Y était un molybdate double de chrome et de sodium de composition voisine de $\langle 1 : 8 \rangle$. Ce molybdate ne peut être obtenu parfaitement pur, du moins dans ces conditions expérimentales. Entre 650 et 700°, il se décompose en donnant naissance à $Na_2Mo_2O_7$, Cr_2O_3 et Na_2MoO_4. Il répondrait vraisemblablement à la formule $Na_{16}Cr_2(MoO_4)_{11}$.

Ses spectres de rayons X et d'absorption infrarouge sont donnés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative
7,69	80	3,22	30	2,55	30
4,67	100	3,18	70	2,40	30
4,49 à 4,47	70	3,07	30	2,12	40
3,84	30	3,00	100	2,08	60
3,68	80	2,78	80	2,06	70
3,48	90	2,60	70	2,03	60
3,40	90				

TABLEAU IV

ν (cm^{-1})	415	430	460	760 (ép.)	780	850	865	880	910	920	945
				large							
Intensité	f	f	m		F	F	f	f	f	f	tf

ép. : épaulement.

2. Décomposition thermique de $NaCr(MoO_4)_2$ et mise en évidence d'une phase nouvelle (Na_2MoO_4, y MoO_3). — A 760°, $NaCr(MoO_4)_2$ fond en se décomposant, sa décomposition donnant naissance à Cr_2O_3, MoO_3 et à un polymolybdate de sodium (Na_2MoO_4, y MoO_3) pour lequel y n'a pu être déterminé exactement, mais est voisin de 2,3-2,5 :

$$2\,NaCr(MoO_4)_2 \xrightarrow{760^\circ} Cr_2O_3 + (3 - y)\,MoO_3 + (Na_2MoO_4,\, y\,MoO_3).$$

Ce même molybdate peut également être obtenu en chauffant le tétramolybdate de sodium $Na_2Mo_4O_{13}$, au-dessus de 550° :

$$Na_2Mo_4Mo_{13} \xrightarrow{550^\circ} (3 - y)\,MoO_3 + (Na_2MoO_4,\, y\,MoO_3).$$

Ce mélange, maintenu à 500° pendant 120 h, redonne $Na_2Mo_4Mo_{13}$.

Il est probable qu'il s'agit d'une phase de formule analogue à celle du molybdate d'argent décrit par Gatehouse et Leverett [7] et répondant à la formule $Ag_6Mo_{10}O_{33}$.

Ce polymolybdate n'avait encore jamais été décrit, en particulier Caillet [8] dans son étude du système Na_2MoO_4-MoO_3 ne signale que deux polymolybdates $Na_2Mo_2O_7$ et $Na_2Mo_4O_{13}$.

TABLEAU V

d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative	d_{obs} (Å)	Intensité relative
7,69	50	3,95	30	2,98	100
7,00	50	3,71	50	2,94	30
6,06	30	3,31	70	2,77	40
5,62 à 5,55	100	3,18	100	2,32	30
4,57	30	3,13	100	2,13	30

TABLEAU VI

ν (cm^{-1})	440	460	530	560	670	710	780	850	915	940	960	970
Intensité	m	m	m	F	m	f	F	F	m	F	m	m

Dans les tableaux V et VI figurent les distances interréticulaires et les fréquences de vibration de cette phase (Na_2MoO_4, y MoO_3).

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) R. F. KLEVTSOVA et P. V. KLEVTSOV, *Kristallografija*, 15 (5), 1970, p. 953.
(2) R. F. KLEVTSOVA et P. V. KLEVTSOV, *Kristallografija*, 16 (2), 1971, p. 292.
(3) YU. A. VELIKODNYI, V. K. TRUNOV et N. I. MARKELOVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 15 (11), 1970, p. 3046.
(4) V. A. EFREMOV, V. K. TRUNOV et YU. A. VELIKODNYI, *Zhur. Neorg. Khim.*, 16 (4), 1971, p. 1052.
(5) V. K. TRUNOV et V. A. EFREMOV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 16 (7), 1971, p. 2026.
(6) K. I. PETROV, G. N. VORONSKAYA, I. V. SHAKHNO et M. V. SAVEL'EVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, 6 (3), 1970, p. 515.
(7) B. M. GATEHOUSE et P. LEVERETT, *J. Chem. Soc.*, (D), 19, 1969, p. 1093.
(8) P. CAILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4750.

Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon,*
Doubs.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tentative d'interprétation des mouvements spontanés apparaissant à l'interface entre certaines phases liquides hors d'équilibre.* Note (*) de M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir rappelé ce que sont les mouvements interfaciaux signalés par M. Dupeyrat et coll. pour certains systèmes placés dans des récipients de *verre*, on propose une interprétation de ces mouvements reposant sur les propriétés d'échange d'ions de la surface du verre. Quelques expériences apportent des présomptions en faveur de l'interprétation proposée.

1. Rappel des phénomènes. — Rappelons ce que sont les mouvements interfaciaux spontanés signalés antérieurement par Mme M. Dupeyrat et coll. [(1), (2), (3)].

Le phénomène a été observé tout d'abord dans les conditions suivantes.

Dans un bécher *de verre*, on superpose une solution aqueuse saline à une solution dans le nitrobenzène d'un halogénure d'ammonium quaternaire à longue chaîne. Entre deux électrodes placées respectivement dans chacune des phases, on fait passer pendant 10 ou 15 mn un courant électrique dont la densité à travers l'interface est de l'ordre de 1 mA/cm² (pôle + à la phase organique). Quelque temps après l'interruption du passage du courant, on voit l'interface s'agiter le long de la paroi de verre du récipient, puis l'agitation s'accentue et prend la forme de vagues qui déforment le ménisque interfacial au niveau de la paroi du récipient et qui courent le long de cette paroi en entraînant une agitation de toute l'interface. Le phénomène peut durer 1 h ou davantage. Il subsiste si l'on retire les électrodes, et réapparaît même si l'on transvase le système dans un autre bécher de verre. On ne constate rien d'analogue si le système est placé dans un bécher de polythène.

Un autre aspect du même phénomène peut être mis en évidence si, le système ayant été préparé dans un bécher de polythène, on plonge verticalement à travers l'interface, après le passage du courant, une lamelle de verre suspendue à un tensiomètre à fil de torsion. La lamelle se met alors à effectuer des mouvements rapides de haut en bas et de bas en haut, assez réguliers dans leur période et dans leur amplitude.

On a noté, en outre, que la phase aqueuse du système devenait alcaline au passage du courant.

Des phénomènes dynamiques analogues ont été constatés sur des systèmes préparés en superposant des phases liquides hors d'équilibre, sans passage de courant.

2. Tentative d'interprétation. — Le passage du courant électrique a provoqué la migration d'ions R^+ (ions alkyl-triméthyl-ammonium) de la phase organique à la phase aqueuse. La paroi de verre se comporte

comme un échangeur d'ions : elle fixe des ions R^+ à partir de la phase aqueuse, devient ainsi préférentiellement mouillable par la phase organique, et le ménisque tend à monter sur cette paroi. Mais en présence de la phase organique, l'échange d'ions se fera en sens inverse : la portion de paroi recouverte par le ménisque rejettera en solution les ions R^+ qui la recouvrent, à condition qu'ils puissent s'échanger contre des ions inorganiques présents dans la phase organique. La paroi de verre redeviendra alors préférentiellement mouillable par la phase aqueuse, et le ménisque tendra à s'incurver vers le bas, jusqu'à une nouvelle fixation d'ions R^+ en échange de cations inorganiques par la portion de paroi de verre à nouveau couverte par la phase aqueuse, et ainsi de suite.

Dans la pratique, une sorte de frottement, qui tend à retenir le ménisque sur sa ligne de raccordement avec la paroi, complique le phénomène; pour qu'il prenne le caractère dynamique décrit, il est souvent nécessaire qu'intervienne un « volant » énergétique.

Dans le cas de la lame de verre suspendue à un tensiomètre, un phénomène oscillatoire, lié à l'inertie de la lame et des pièces mécaniques et aux forces de rappel du dispositif de torsion, est initié par un accident local aléatoire du ménisque. Énergie cinétique et forces de rappel permettent au système de franchir les points de frottement. Les oscillations sont entretenues, comme celles du balancier d'une horloge, par la réserve énergétique du système hors d'équilibre. Dans le cas des vagues interfaciales qui se mettent à tourner autour du bécher, le ménisque est à un moment donné sollicité latéralement d'une façon dissymétrique du fait d'un accident local de forme; l'énergie cinétique des masses liquides lancées permet ensuite au phénomène propagatif de vaincre les frottements; le mouvement est entretenu par la réserve énergétique du système.

Ces mouvements dynamiques constituent une sorte de catalyse; ils permettent, aux ions qui s'échangent chaque fois qu'un élément de surface de verre est recouvert par une phase et découvert par l'autre, de regagner la phase où ils abaissent l'enthalpie libre du système plus vite qu'ils ne pourraient le faire par simple diffusion à travers l'interface.

Nous avons effectué ([4]) quelques expériences qui apportent des présomptions en faveur des hypothèses proposées. Ces expériences ont porté principalement sur des systèmes préparés sans passage de courant électrique, par simple superposition de phases hors d'équilibre entre elles. Superposons par exemple une solution aqueuse de chlorure d'alkyl-triméthylammonium à longue chaîne à une solution d'acide picrique dans le nitrobenzène; dans un domaine convenable de concentrations des solutions (de l'ordre de 10^{-3} M pour chacune d'elles), des phénomènes dynamiques apparaissent, tout à fait analogues à ceux qu'ont décrits M. Dupeyrat et coll. Une très légère alcalinisation de la phase aqueuse les accentue, l'acidification de cette phase les fait disparaître (interdiction des échanges

d'ions). Si la phase organique est constituée par du nitrobenzène pur, on ne constate aucun phénomène dynamique (absence de cations inorganiques échangeables contre les ions R^+ en phase organique).

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) M. Dupeyrat et J. Michel. Communication III/19, Réunion C. I. T. C. E., Strasbourg, septembre 1969.

(2) H. Colson-Guastalla, M. Dupeyrat et J. Guastalla. Comptes rendus de séance de la Société de Chimie physique, 25 février 1970; *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1508-1509.

(3) M. Dupeyrat et J. Michel, *Experientia*, Suppl., 18, 1971, p. 269-273.

(4) Avec la collaboration de M. R. Sandeaux et de Mlle Cl. Bertrand.

Département
de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Etude par spectrométrie Mössbauer de la distribution des interstitiels dans le nitrure de fer hexagonal au voisinage de la composition* Fe_4N. Note (*) de M. **Jacques Foct**, transmise par M. Louis Néel.

Le nitrure $Fe_{100}N_{23}$ obtenu à 750 °C est conservé par trempe. Le dépouillement numérique des spectres Mössbauer n'est possible qu'avec des profils de Gauss. Les aires des pics désignent l'axe *c* comme axe d'aimantation facile. Seuls deux environnements caractérisés par des champs de 298 et 222 KOe sont détectés ce qui implique une distribution partiellement ordonnée des interstitiels sur les sites octaédriques.

Au-dessus de 680 °C, le domaine de stabilité du nitrure ε s'étend vers des teneurs relativement faibles en interstitiels, voisines ou inférieures à 25 atomes d'azote pour 100 atomes de fer [(1), (2)]. Pour de telles concentrations la diffraction des rayons X ne fournit que peu d'informations sur la distribution des interstitiels. Notre travail s'appuie principalement sur la spectrométrie Mössbauer, il fait suite aux études consacrées aux solutions solides fer azote α′, γ et γ′ [(3), (4)].

La faible épaisseur (25 μm) des échantillons permet de conserver la structure hexagonale par une trempe énergique, plutôt que par addition de manganèse. Nitruré à 750 °C dans un mélange ammoniac (0,25 bar)-hydrogène (0,75 bar) l'alliage obtenu a une teneur en azote voisine de 5,5 % en poids, très inférieure à celle de Fe_3N. Les diffractogrammes de rayons X obtenus avec la radiation Kα du cobalt montrent que l'échantillon a bien une structure hexagonale de paramètres $a = 2{,}65$ Å et $c = 4{,}325$ Å. L'extrapolation vers les faibles teneurs en azote des mesures effectuées par Jack (2) sur des alliages de structure hexagonale entre Fe_3N et $(Fe_{0,85}Mn_{0,15})_4$ N conduit à une concentration de 22,5 atomes d'azote pour 100 atomes de fer.

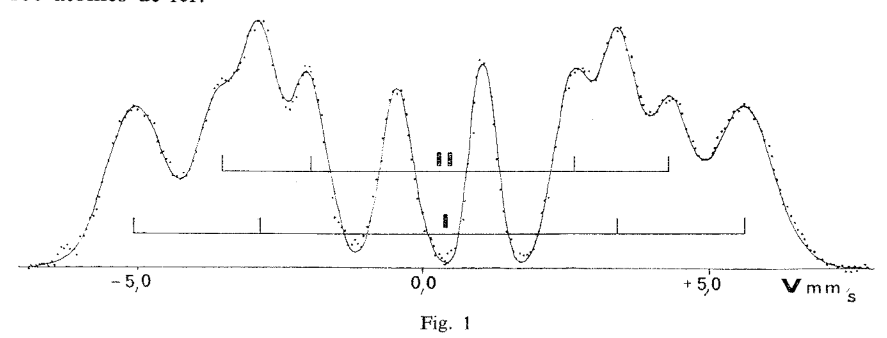


Fig. 1

Les spectres Mössbauer sont obtenus à la température de l'azote liquide avec un appareil « Elron » à accélération constante muni d'une source de 20 mC de ^{57}Co dilué dans du palladium.

Avant tout dépouillement numérique, on constate (*fig.* 1) que le spectre Mössbauer est composé de deux ensembles de pics correspondant à deux types d'environnements I et II dont les champs internes H_I et H_{II}, voisins de 300 KOe

et 220 KOe, sont comparables aux estimations de Eickel et Pitsch dans $Fe_{3,2}N$ ([5]). Lorsque les paramètres hyperfins relatifs à un environnement sont bien définis, les pics Mössbauer ont un profil de Lorentz. Aussi l'ajustement numérique consiste-t-il généralement à déterminer un ensemble cohérent de courbes de Lorentz statistiquement identique au spectre expérimental. Dans le cas des spectres étudiés ici toutes les tentatives de dépouillement fondées sur des lorentziennes échouent. En outre la largeur des pics est plus de quatre fois la largeur naturelle déterminée par la durée de vie de la transition nucléaire. Les environnements I et II correspondent à deux familles de distributions de paramètres hyperfins que nous avons pu assimiler à des gaussiennes suffisamment larges pour que les profils des pics soient pratiquement de Gauss. Nous avons alors donné une forme gaussienne aux pics calculés grâce à un programme mis au point par Le Caer ([6]) qui impose l'égalité des amplitudes et des largeurs des pics symétriques ; ceci conduit à un ajustement correct représenté sur la figure. Les positions, largeurs et amplitudes des pics 1, 2, 5 et 6 relatifs aux sites I et II sont les suivantes :

I	Positions (mm/s)	— 4,464	— 2,520	3,108	5,066
	Amplitudes	0,024	0,035	0,035	0,024
	Largeur (mm/s)	1,35	0,83	0,82	1,35
II	Positions (mm/s)	— 3,209	— 2,368	2,384	3,918
	Amplitudes	0,024	0,029	0,029	0,024
	Largeurs (mm/s)	0,88	0,80	0,80	0,88

Les paramètres hyperfins moyens qui s'en déduisent, champ déplacement isomérique et effet quadrupolaire sont respectivement :

298,1 ± 1,5 KOe	0,29 ± 0,03 mm/s	0,00 ± 0,03 mm/s	pour le site I
221,8 ± 0,8 KOe	0,34 ± 0,01 mm/s	0,02 ± 0,01 mm/s	pour le site II

L'origine des vitesses est choisie au centre du spectre du fer α.

L'aire des pics extrêmes comparable à l'aire des pics moyens indique une orientation du champ interne dans le polycristal qui n'est pas distribuée au hasard et se trouve en moyenne normale aux rayons γ. Les diffractogrammes de rayons X confirment l'existence d'une texture très marquée. Les intensités des raies 100 et 002 sont proportionnelles à 10 et 2 alors que, dans le cas d'orientation au hasard, elles seraient proportionnelles à 20 et 25. L'affaiblissement de la réflexion 002 correspond à une plus grande probabilité pour l'axe *c* de se trouver dans le plan de l'échantillon plutôt que dans la direction perpendiculaire. En effet, le montage utilisé n'autorise la réflexion sélective que sur des plans réticulaires pratiquement parallèles au plan de l'échantillon. Pour un matériau de structure hexagonale, la direction d'aimantation facile est parallèle ou perpendiculaire à l'axe *c*. Nous pouvons conclure au parallélisme de ces deux directions dans le nitrure étudié.

Avant de vérifier, à partir des abondances relatives, que l'environnement I correspond aux atomes de fer qui ont un seul azote premier voisin et II à ceux qui ont deux interstitiels premiers voisins, nous constatons que la diminution du champ de 298 à 222 KOe et l'augmentation du déplacement isomérique peuvent s'interpréter à partir d'une augmentation de la densité d'électrons 3 *d* lorsque le nombre d'interstitiels voisins s'accroît.

Dans le réseau hexagonal compact formé par les atomes de fer, les atomes d'azote se placent sur des sites octaédriques dont la moitié ne peut pas être occupée par suite de la faible distance (2,2 Å) qui sépare deux sites plus proches voisins. Dans une répartition aléatoire des interstitiels sur les sites disponibles, les probabilités pour un atome de fer d'avoir 0, 1, 2 ou 3 premiers voisins interstitiels seraient respectivement de 0,195, 0,423, 0,307 ou 0,074 pour la concentration étudiée. La présence de seulement deux classes d'environnement indique une distribution ordonnée des interstitiels.

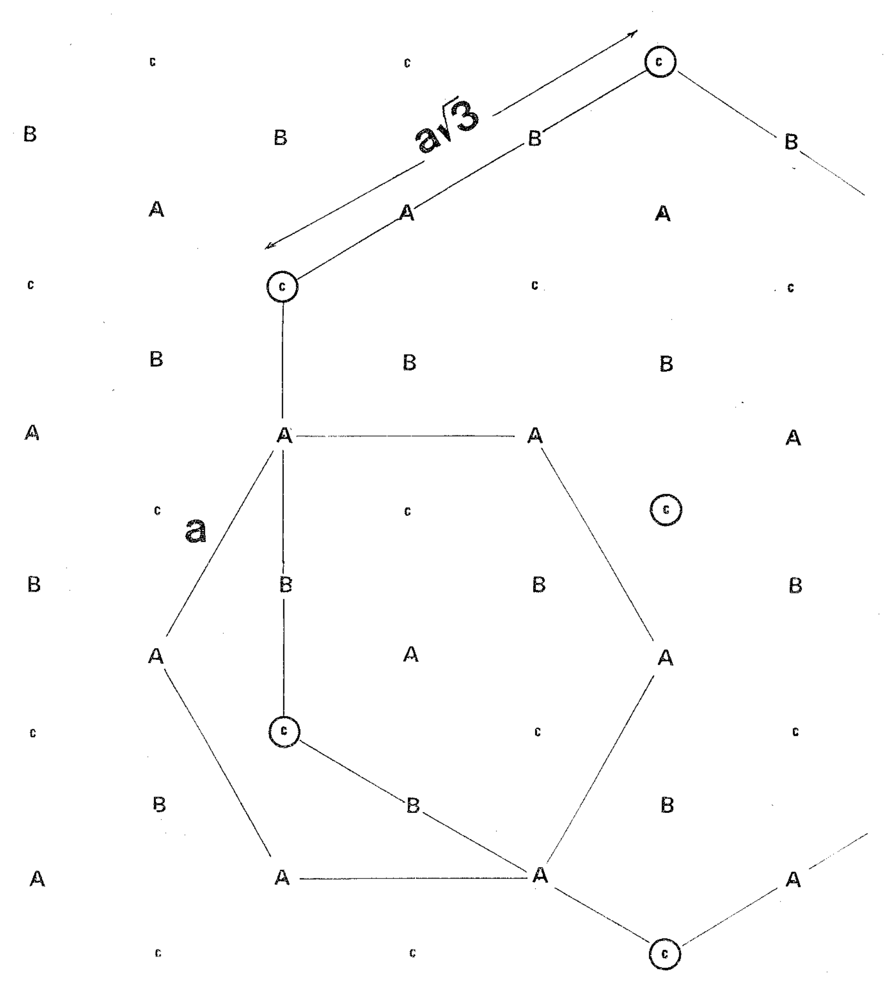


Fig. 2. — Structure possible de Fe_6N (vue suivant l'axe *c*)

A cote 0 } FER
B cote 1/2 }

c site octaédrique de cote 1/4 et 3/4.
Ⓒ site effectivement occupé par l'azote (1/4 ou 3/4).

Fe_6N qui n'a pas été obtenu expérimentalement, correspond à une composition limite dans laquelle tout atome de fer a un premier voisin interstitiel et un seul.

L'ordre observé dans $Fe_{100}N_x$ qui interdit à un atome de fer d'avoir 0 ou 3 atomes d'azote premiers voisins impose aux densités d'environnements I et II, d_1 et d_2 de varier linéairement avec x. Le nombre de coordination de l'azote en site octaédrique impose en effet $(100\, d_1) + 2\,(100\, d_2) = 6\, x$ en plus de $d_1 + d_2 = 100$ ce qui conduit à :

$$d_1 = 2 - \frac{6\,x}{100} \quad \text{et} \quad d_2 = \frac{6\,x}{100} - 1\,.$$

Le rapport des abondances relatives des environnements I et II fourni par le dépouillement numérique, 1,59 mesuré sur les pics extrêmes et 1,29 sur les pics moyens, conduit pour x à des valeurs de 23,10 et 24 comparables à la valeur de 22,5 déduite de la mesure des paramètres.

Le réseau hexagonal $(a,\ c/2)$ des sites octaédriques est constitué de trois sous-réseaux de paramètres $a\sqrt{3}$ et $c/2$. L'occupation des sites disponibles de deux sous-réseaux, dont l'un est saturé, conduit à une solution solide dans laquelle les atomes de fer ont nécessairement un voisin azote et jamais trois. La moitié des sites octaédriques seulement étant susceptibles d'accepter des atomes d'azote, la cote des interstitiels peut prendre de façon aléatoire deux valeurs différentes. En autorisant alors, à la différence de la structure établie pour Fe_3N ([2]), la possibilité d'une dispersion des configurations de seconds voisins, auxquelles sont sensibles les paramètres hyperfins [([3]), ([4])], ce mode de remplissage est compatible avec la largeur importante des pics Mössbauer (*fig.* 2).

La spectrométrie Mössbauer apporte deux éléments importants à la détermination complète de la structure : abondance relative des environnements traduisant l'écart à une répartition au hasard ; largeur des pics mesurant l'écart à une distribution parfaitement ordonnée.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) V. G. Paranipe, M. Cohen, M. B. Bever et C. J. Floe, *Trans. AIME*, 188, 1950, p. 261.
(2) K. H. Jack, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 404.
(3) J. Foct et J. M. Genin, *Comptes rendus*, 270, 1970, p. 1563.
(4) J. Foct et J. M. Genin (à paraître).
(5) K. H. Eickel et W. Pitsch, *Phys. Stat.*, 39, 1970, p. 121.
(6) G. Le Caer, *Thèse*, Nancy, 1972.

Laboratoire de Métallurgie de l'ENSMIM
associé au CNRS n° 159,
parc de Saurupt, 54000 Nancy.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des chocs moléculaires sur la diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène gazeux perturbé par de l'azote.* Note (*) de MM. **Michel Perrot** et **Jean Lascombe**, transmise par M. Adolphe Pacault.

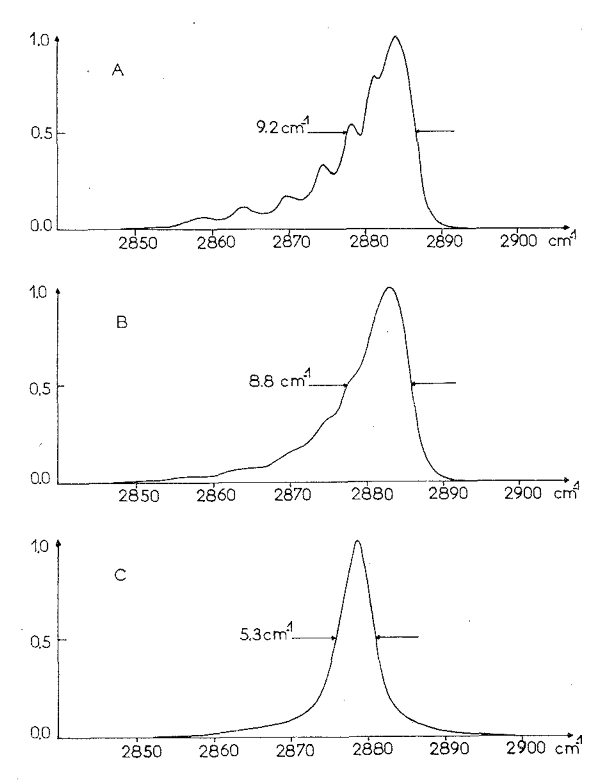
La partie isotrope de la diffusion Raman associée à la transition de vibration $v = 0 \rightarrow v = 1$ du chlorure d'hydrogène à l'état gazeux est analysée lorsqu'on perturbe ce gaz par des pressions d'azote croissantes jusqu'à 180 atm. La disparition de la structure fine, puis le rétrécissement progressif du profil sous l'effet de la pression est attribuée à une modulation des états de vibration-rotation par les chocs moléculaires.

La diffusion Raman de la lumière peut être considérée comme la somme d'une diffusion de la trace des tenseurs de polarisabilité associés aux différentes transitions que l'on appelle encore diffusion isotrope et d'une diffusion anisotrope. Ainsi le spectre Raman isotrope de vibration d'une molécule diatomique à l'état gazeux sous faible pression est constitué seulement d'un ensemble de raies Q, les raies O et S n'apparaissant que dans le spectre anisotrope.

L'influence d'une élévation de pression sur le spectre isotrope d'une molécule diatomique est mal connue. May et coll. ([1]) ont observé un rétrécissement de l'enveloppe des raies Q de l'oxyde de carbone et de l'azote par autocompression. Perchard ([2]) signale au contraire que l'autocompression entraîne un élargissement du profil isotrope du chlorure d'hydrogène.

Nous avons entrepris l'étude de la diffusion Raman isotrope de HCl gazeux perturbé par de l'azote à des pressions croissantes. Pour cela nous avons utilisé une cuve pouvant supporter des pressions élevées, décrite par ailleurs ([3]), possédant des faces de corindon taillées perpendiculairement à l'axe principal et un spectromètre « Coderg » PHO ayant pour excitatrice la raie 4 880 Å d'un laser à argon ionisé dont la puissance était voisine de 2 W. Afin d'avoir une intensité diffusée suffisante, la largeur spectrale de fente était de 2 cm^{-1}. L'intensité Raman recueillie avec le montage optique choisi était $I(\nu) = I_{vv} + I_{vh}$, où I_{vv} est l'intensité diffusée à 90° quand le champ électrique de la lumière incidente et de la lumière diffusée sont parallèles et I_{vh} l'intensité diffusée quand les vecteurs sont orthogonaux. En raison de la forte polarisation de la bande de HCl, le profil isotrope défini par $I_{isotrope} = I(\nu) - (7/6)\, i(\nu)$ avec $i(\nu) = 2\, I_{vh}$ [([4]), ([5])] est quasi identique au profil $I(\nu)$ observé ([6]).

La figure A montre le spectre observé sous faible pression; il présente différentes raies Q dont les fréquences obéissent à la relation $\nu = \nu_0 - \alpha J (J + 1)$, α étant le coefficient d'interaction vibration-rotation et J le nombre quantique de rotation. Nous avons déjà obtenu ce spectre dans



Diffusion isotrope du chlorure d'hydrogène
associé à la transition fondamentale de vibration.

(A) HCl gaz pur sous 1 atm.
(B) HCl gaz perturbé par l'azote (densité de N_2 = 15 Amagats)
(C) HCl gaz perturbé par l'azote (densité de N_2 = 165 Amagats).

(Pour faciliter la comparaison, nous avons pris
pour unité d'intensité diffusée celle du maximum de chaque bande.)

de meilleures conditions de résolution ([6]), mais la cuve de diffusion employée pour la présente étude nous a contraints d'utiliser une largeur spectrale de fente relativement importante. L'introduction d'azote sous une pression croissante provoque en premier lieu la disparition progressive de la structure fine; ainsi avec une densité de 15 Amagats on observe seulement

l'enveloppe du spectre de vibration-rotation (*fig.* B). Quand la pression d'azote devient plus élevée, le profil spectral se rétrécit, devient symétrique et son maximum se déplace vers les basses fréquences (*fig.* C).

Ce rétrécissement ne provient pas d'une diminution du coefficient d'interaction vibration-rotation. En effet, le spectre d'absorption infrarouge associé à la transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow v = 1$ de HCl perturbé par de l'azote dans les mêmes conditions de pression, permet, malgré l'élargissement des raies constituant les branches P et R, d'observer encore leur maximum ([7]); le coefficient d'interaction vibration-rotation que l'on peut déduire des fréquences obtenues est peu différent de celui du gaz non perturbé.

Pour interpréter ces résultats, on peut supposer que les chocs moléculaires entraînent tout d'abord un élargissement de chaque composante Q du spectre Raman et provoquent donc la disparition de la structure fine (spectre B). Toutefois, lorsque la fréquence moyenne des collisions moléculaires devient supérieure à l'écart existant entre les fréquences des différentes composantes Q, il y a modulation rapide du spectre qui devient une bande relativement étroite, symétrique et centrée sur une fréquence moyenne (spectre C). On peut rapprocher l'effet des chocs moléculaires sur ces spectres Raman de celui de la vitesse d'échange des noyaux entre plusieurs positions chimiques sur les spectres de résonance magnétique nucléaire des liquides ([8]). La même interprétation a été retenue par May et coll. ([1]) s'appuyant sur un travail théorique de Sobel'man ([9]) pour expliquer le rétrécissement du profil Raman isotrope de l'oxyde de carbone et de l'azote sous l'effet de la pression. Cependant, le chlorure d'hydrogène, par suite de son fort coefficient d'interaction vibration-rotation, se prête mieux que ces derniers composés à la mise en évidence des deux phases du phénomène, élargissement des raies individuelles puis rétrécissement dynamique.

Notons que le rétrécissement dynamique des branches P et R des spectres infrarouges, encore appelé modulation rapide des niveaux de rotation ([10]), ne peut apparaître qu'à des pressions beaucoup plus élevées car la différence de fréquences entre deux raies consécutives est beaucoup plus grande (20 cm^{-1} environ). Il doit en être de même pour les raies des branches O et S du spectre Raman anisotrope (écart d'environ 40 cm^{-1}).

Enfin l'élargissement du profil Raman isotrope observé par Perchard en comprimant HCl pur ([2]), provient probablement des fluctuations d'états vibrationnels, dues aux fortes interactions entre les molécules de HCl, dont les répercussions sur le spectre Raman ont été discutées récemment ([6]); cet effet masque le rétrécissement dynamique du profil de vibration-rotation.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) A. D. MAY, J. C. STRYLAND et G. VARGUESE, *Canad. J. Phys.*, 48, 1970, p. 2331.
([2]) J. P. PERCHARD, W. F. MURPHY et H. J. BERNSTEIN, *Mol. Phys.*, 23, 1972, p. 535.
([3]) J. J. MARTIN, J. DEVAURE et G. DALEAU (à paraître).
([4]) S. BRATOS et E. MARÉCHAL, *Phys. Rev.*, A 4, 1971, p. 1078.
([5]) F. J. BARTOLI et T. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 404 et 413.
([6]) M. PERROT et J. LASCOMBE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([7]) R. COULON et B. VODAR, *Nuovo Cimento* (suppl. 2 X), 1955, p. 670.
([8]) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mac Graw Hill, 1959.
([9]) V. ALEKSEEV ET I. SOLBE'MAN, *I.E.E.E.J. of Quant. elec.*, 4, 1968, p. 654.
([10]) H. SHIMIZU, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2453.

Laboratoire
de Spectroscopie infrarouge
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence,*
Gironde.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la modification des surfaces des électrodes de graphite au cours des effets d'électrode dans la cryolithe fondue.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Christiane Brunet-Lefort**, transmise par M. Georges Champetier.

Après un effet d'électrode (e. e.) (1) dans la cryolithe, la surface de l'électrode change d'aspect si elle a été refroidie dans le bain : elle apparaît alors lisse et brillante (2). Cette surface modifiée, déjà étudiée dans le cas des creusets-anodes [(2), (3), (4)], ne joue aucun rôle dans le déclenchement de l'e. e.

Processus expérimental. — Les électrolyses sont effectuées à 1025°C, soit dans 160 g de cryolithe naturelle du Groenland (4), soit dans 3 g de cryolithe artificielle (5). Le courant, fourni par des intensiostats, est amené au creuset soit par une tôle d'acier inoxydable (4), soit par une tige de même matière de 3 mm de diamètre enfoncée à force dans un trou percé dans le fond du creuset. Le graphite des creusets et des anodes centrales (qualité CS, Établissements « Savoie-Acheson ») provient de lots différents : antérieurs à 1967 (lot 1) ou postérieurs à 1968 (lot 2); dans le cas de l'effet de cathode (e. c.), les cathodes de graphite proviennent des Établissements « Le Carbone Lorraine » (qualité 5501).

Après chaque électrolyse, plusieurs radiogrammes de poudre (méthode Debye-Scherrer) sont établis à partir d'échantillons prélevés par grattage (après refroidissement) de la surface de l'électrode ayant subi l'effet d'anode (e. a.) et de la surface du bain en regard de cette dernière, avant et après nettoyage du dépôt pulvérulent qui les recouvre habituellement.

Résultats. — 1. D'une manière générale, on retrouve les mêmes raies sur les clichés établis à partir des parois verticales et des fonds des creusets; cependant, en prenant pour référence l'intensité des raies de la cryolithe et du graphite, les raies de CaF_2 ou de α-Fe_2O_3 (§ 3 ci-dessous) sont plus intenses sur les clichés établis à partir des fonds des creusets. En revanche, un fond de creuset étudié directement au diffractomètre donne seulement les pics du graphite et ceux de la cryolithe (les plus intenses), même si les clichés de poudre correspondants renferment d'autres raies.

2. Avec une anode du lot 2, une densité apparente de courant de 0,1 A/cm^2 est suffisante pour obtenir l'e. a. en quelques secondes, alors qu'il faut 0,15 à 0,16 A/cm^2 pour l'obtenir avec une anode du lot 1 : dans ce dernier cas, avec 0,1 A/cm^2, l'électrolyse peut durer plus d'une heure sans qu'on obtienne d'e. a.

3. Les raies obtenues par R. Jacoud [(4), (6)] sont présentes sur les clichés établis à partir des surfaces des creusets-anodes du lot 1 (ceux-ci ayant subi, pendant 30 mn, l'e. a. ou une électrolyse sans e. a.) à condition

que le courant soit amené au creuset au moyen d'une tôle, que l'expérience ait lieu avec de la cryolithe naturelle ou artificielle; avec les creusets du lot 2, dans les mêmes conditions, on ne retrouve que les raies principales citées par R. Jacoud, et très faibles. Ces raies ne sont pas présentes sur les clichés si le courant est amené aux creusets avec une tige.

Ces raies ont été identifiées à celles de α-Fe_2O_3 (7) : toutes les raies données par R. Jacoud (6) coïncident en effet avec la plupart des raies de α-Fe_2O_3 mais les clichés étant très complexes, certaines raies de α-Fe_2O_3 coïncident d'autre part avec celles de la cryolithe.

4. Lorsqu'on retire du bain fondu une anode centrale ayant subi l'e.a., sa surface après refroidissement est terne et poussiéreuse, mais au-dessous, le graphite est lisse et brillant. Les clichés obtenus à partir de cette couche pulvérulente se rapprochent de ceux que A. Ahmadi avait faits après calcination de creusets ayant subi l'e. a. : ils contiennent les raies les plus intenses de la cryolithe, celles de CaF_2 et de β-$NaAl_{11}O_{17}$ (7). Mais si après un e. a., on laisse l'anode se refroidir en place dans le bain, son aspect est le même que celui d'un creuset-anode ayant subi l'e. a. dans les mêmes conditions; les clichés obtenus à partir de sa surface sont identiques à ceux donnés par un creuset-anode ne contenant pas les raies de α-Fe_2O_3.

5. Si on laisse refroidir dans le bain une cathode ayant subi l'e. c., sa surface a le même aspect brillant et lisse qu'une anode ayant subi l'e. a.

6. La couche pulvérulente située sur l'anode, entre bain et anode, donne des clichés contenant les raies du graphite, de la cryolithe (les plus intenses), de NaF et de CaF_2; de plus, dans le cas où le courant est amené au creuset-anode par une tôle, on a les raies de α-Fe_2O_3.

7. Toujours après un e. a., la surface du bain en contact avec l'anode est recouverte d'une fine pellicule argentée qui part au toucher et dont les clichés contiennent les raies du graphite, de NaF et de CaF_2 (ce dernier en proportion plus importante qu'aux paragraphes 4 ou 6, soit jusqu'à 4 % en poids par rapport à la cryolithe); on observe parfois une ou deux raies non identifiées.

8. Au cours de cette étude, les raies non identifiées obtenues par P. Mergault (2) et A. Ahmadi (3) (dans le cas où les parois des creusets n'ont pas été calcinées) n'ont jamais été retrouvées.

INTERPRÉTATION. — Lorsque de la cryolithe est maintenue pendant un certain temps à 1025°C dans un creuset, sans passage du courant, les clichés établis à partir de la surface refroidie du creuset contiennent les raies du graphite et celles de la cryolithe; c'est la surface de cette couche de graphite contenant de la cryolithe qui est polie lors d'un e. e. et ce polissage n'est ni caractéristique ni responsable de l'e. e. considéré : il est plutôt dû à l'action des arcs éclatant dans la couche gazeuse qui isole l'électrode du bain pendant l'e. e. et s'accompagne peut-être, à cause des

hautes températures atteintes dans ces arcs ([8]), d'une modification très superficielle (sur une épaisseur bien plus faible que celle de la pénétration de la cryolithe) de la structure du graphite, non décelable aux rayons X.

En calcinant ses creusets après e. a., A. Ahmadi ([3]) calcine en fait cette couche polie en surface que nous venons de définir. La présence de β-$NaAl_{11}O_{17}$ sur une anode sortie chaude du bain et refroidie à l'air apparaît alors comme le résultat d'une calcination partielle de la surface polie du graphite : les conditions expérimentales différentes pour ces deux calcinations suffisent à expliquer que $NaAl_{11}O_{17}$ ne soit pas obtenu sous la même forme cristalline dans les deux cas.

La présence de α-Fe_2O_3 (très importante dans le cas du lot 1) sur la surface intérieure des creusets ayant ou non subi l'e. a., ainsi que dans la poudre recueillie entre les bains et les creusets des lots 1 ou 2, est liée seulement à l'utilisation de la tôle pour amener le courant : ceci montre d'une part que du fer diffuse de la tôle vers le bain à travers le graphite, d'autre part que la nature du graphite intervient dans la fixation de ce fer à la surface du creuset. Le fait que les densités de α-Fe_2O_3 et de CaF_2 soient supérieures à celle de la cryolithe fondue permet sans doute d'expliquer que les raies relatives à ces corps sont généralement plus intenses sur les clichés établis à partir des fonds des creusets que sur ceux faits à partir de leurs parois.

C'est probablement aussi à des conditions expérimentales différentes que sont dûs les résultats différents obtenus antérieurement [([2]), ([3])].

Si nous pouvons étendre aux sels fondus l'explication récente proposée pour les e. e. en solution aqueuse ([9]), il n'y a plus aucune raison de justifier l'apparition de l'e. e. par une modification quelconque de la surface de l'électrode ou par l'existence d'une couche adsorbée, nos résultats confirmant ce dernier point de vue.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) P. Mergault, C. Brunet-Lefort et J.-C. Valognes, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 601.

([2]) P. Mergault, *Thèse*, Paris, 1955 (*Ann. Phys.*, 3, 1959, p. 179).

([3]) A. Ahmadi, *Thèse*, Paris, 1962.

([4]) R. Jacoud, *Thèse*, Paris, 1967 (publiée dans la revue *Métaux, Corrosion, Industrie*, nos 505 et 506, 1967).

([5]) P. Mergault, B. Gaudreau et C. Brunet-Lefort, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1332.

([6]) P. Mergault, A. Rimsky et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1469.

([7]) Index to the powder diffraction file (A. S. T. M.), 1971.

([8]) D. Leteinturier, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1969.

([9]) J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1359.

Laboratoire de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel d'électrodes d'or monocristallines au contact de solutions aqueuses d'iodure de potassium.* Note (*) de Mlles **Antoinette Hamelin** et **Pascale Dechy**, transmise par M. Georges Champetier.

On étudie les interphases constitués par des monocristaux d'or au contact de solutions neutres d'iodure de potassium. L'adsorption de l'ion I^- est fortement influencée par l'orientation cristallographique. Dans le domaine de polarisation expérimenté, seul le phénomène d'adsorption spécifique intervient lorsqu'on étudie les plans (111) et (100); un phénomène supplémentaire apparaît pour le plan (110).

L'adsorption spécifique des ions sulfate ([1]), chlorure ([2]), bromure ([3]) sur l'or diffère suivant l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode se trouvant au contact de la solution; ceci a été montré par l'étude de la fonction capacité différentielle-potentiel C (V).

Il a été vérifié expérimentalement sur mercure et sur électrodes sphériques d'or ([4]) que l'adsorption spécifique de l'ion iodure est plus forte que celle des ions chlorure et bromure. Nous étudierons ici l'adsorption spécifique des ions I^- sur des monocristaux d'or d'orientations cristallographiques (111), (100) et (110) dans les conditions expérimentales décrites précédemment [([1]), ([2]), ([3])]. Le sel utilisé est de l'iodure de potassium « Merck suprapur ».

Les bornes du domaine de polarisation utilisé pour cette étude sont :

— 0,13 V (e. c. s.) à l'extrémité anodique afin d'éviter l'oxydation de l'halogénure;

— 1,15 V (e. c. s.) à l'extrêmité cathodique avant la réduction de l'hydrogène et afin d'observer — si possible — une désorption complète des ions I^-.

L'observation des courbes intensité-potentiel I (V) et des courbes C (V) entre ces deux bornes nous permettra de discuter dans quelle mesure l'adsorption des ions I^- intervient à l'interphase or monocristallin/solution aqueuse d'iodure de potassium, et s'il est justifié à partir des données admittance-potentiel de tracer des courbes C (V) dans tout le domaine de polarisation. Nous discuterons de l'anisotropie de l'adsorption spécifique des ions I^-.

Pour chaque plan étudié les courbes C (V) sont données sur la figure 1 dans les deux sens de balayage, les pics de capacité apparaissant (à 40 Hz) sont dus à l'adsorption des ions I^-, leurs amplitudes et leurs potentiels variant avec la concentration de la solution. On constate une forte anisotropie de l'adsorption. Pour chaque orientation, l'allure générale des courbes

est semblable à celle observée en chlorure et bromure, celle du plan (110) étant plus fluctuante. Les écarts maximaux entre les valeurs de capacité obtenues atteignent 12 % aux sommets des pics.

Les courbes I (V) sont données également sur la figure 1, le faible courant continu traversant l'interphase dans tout le domaine de polarisation avec des maximums lors des variations brusques de capacité [par exemple pour (111) à — 0,52 V lors du balayage anodique et à — 0,42 et — 0,59 V

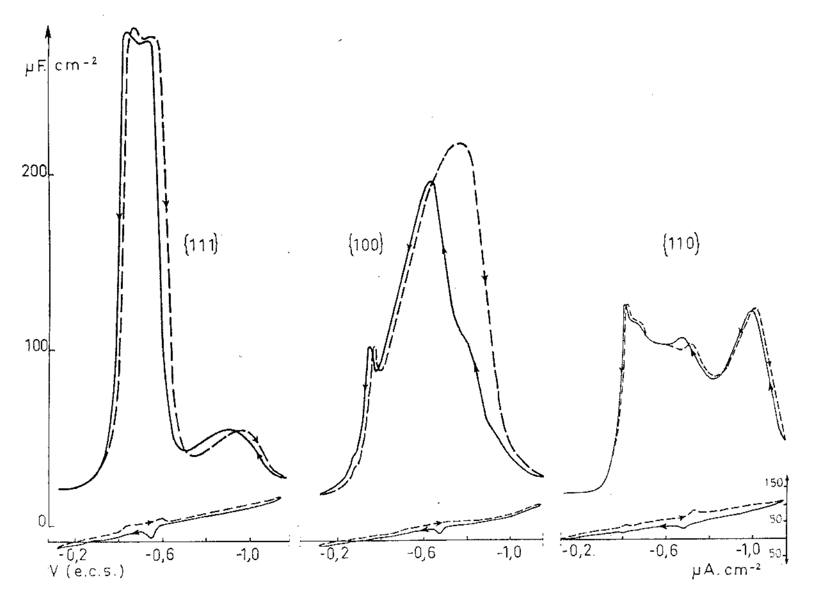


Fig. 1. — Influence de l'orientation cristallographique d'électrodes d'or au contact de solutions 0,1 M de Kl désaérées et agitées. Vitesse de balayage : 16 mV.s^{-1}; fréquence du signal alternatif : 40 Hz; t = 25°C.

lors du balayage cathodique] est en grande partie un courant de charge de couche double. Cependant, pour le plan (110) nous observons des maximums pour — 0,66 V (balayage anodique) et — 0,72 (balayage cathodique) alors qu'on n'observe pas à ces potentiels une variation brusque de la capacité, mais seulement de légères ondulations.

Faisant varier la fréquence du signal alternatif de 12 à 80 Hz, on n'observe pas de dispersion pour (111) et (100); pour (110) il existe par contre entre — 0,9 et — 0,4 V une forte dispersion (*fig.* 2). Aux faibles fréquences, un troisième pic apparaît qui n'est donc pas purement capacitif; le phénomène engendrant ce pic donnerait également naissance aux maximums de courant continu situé à — 0,66 et — 0,72 V.

De ces données, nous pouvons tirer quelques conclusions :

— Les valeurs de capacité à la borne cathodique 25 μF.cm^{-2} pour (111) et (100), et 38 μF.cm^{-2} pour (110) montrent que, s'il y a désorption

complète des ions I^- avant réduction de l'hydrogène sur les deux premiers, il n'en est pas de même pour (110);

— aux potentiels les plus anodiques la capacité tend vers une valeur stationnaire, le recouvrement des trois plans en ions adsorbés spécifiquement tendant à devenir maximal; ceci a été observé également sur électrode sphérique ([4]);

— si le phénomène d'adsorption spécifique seul semble intervenir dans tout le domaine de polarisation utilisé pour (111) et (100), il n'en est pas de même pour (110). Le phénomène supplémentaire apparaissant existe pour les deux échantillons d'orientation (110) que nous avons utilisés

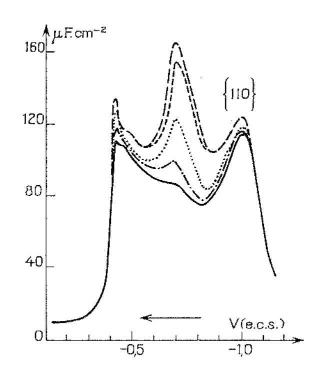


Fig. 2. — Influence de la fréquence du signal alternatif sur les courbes C (V).
— — — 12 Hz; - - - 15 Hz; .... 20 Hz;
-·-·-·-· 40 Hz; ——— 80 Hz.
Concentration de la solution : 0,1 M. Vitesse de balayage : 16 mV.s⁻¹. Plan (110).

et pour les quatre concentrations testées : 0,1, 0,02, 0,01 et 0,005 M. En milieu iodure, bromure ([3]) et chlorure ([2]) l'allure générale des courbes C (V) obtenues avec des électrodes ayant cette orientation cristallographique est plus fluctuante que pour les autres orientations. En milieu chlorure et bromure ce phénomène supplémentaire aurait lieu dans un domaine de potentiel qui correspond à un pic d'absorption; deux phénomènes seraient responsables du pic apparaissant sur les courbes C (V) et ceci pourrait expliquer la moindre reproductibilité du plan (110). Le fait que — dans les limites de la précision de nos mesures — ce phénomène supplémentaire n'existe que pour le plan (110) et existe pour tous les halogénures, pourrait être dû à ce que le nombre de liaisons coupées par atomes (en supposant l'arrangement des atomes à la surface idéal) est plus grand pour ce plan que pour les deux autres.

Il est difficile de penser que ce phénomène supplémentaire est dû à des impuretés étant donné la qualité du sel et de l'eau utilisée pour les solutions.

Il est admis que l'adsorption spécifique (substitution de dipôles d'eau existant à la surface par des ions) donne lieu à un transfert partiel d'électrons [5], que l'adsorption des halogénures est plus fortes sur l'or que sur les autres métaux [6] et que les atomes superficiels d'une électrode peuvent dans certaines conditions être mobiles, cette mobilité devrait être plus grande sur (110) que sur (111) et (100) les atomes superficiels ayant un plus grand nombre de liaisons coupées. D'après les résultats expérimentaux donnés ici, ces remarques suggèrent, à la surface du plan (110) lors de l'adsorption des ions I^-, plusieurs mécanismes mettant en jeu des énergies de liaison différentes; l'interphase n'est pas idéalement polarisable entre — 0,4 et — 1,0 V.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) J. Clavillier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 1973 (à paraître).
(3) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1450.
(4) T. N'Guyen Van Huong, *Thèse*, Paris, 1971.
(5) W. Lorenz, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 219, 1962, p. 421.
(6) D. J. Barclay, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, p. 443.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

SPECTROCHIMIE. — *Rendements quantiques de luminescence de l'aniline en solution.* Note (*) de MM. **Gérard Perichet** et **Bernard Pouyet**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des rendements quantiques absolus de fluorescence Φ_F et de phosphorescence Φ_P de solutions d'aniline a été réalisée.

Les influences du solvant, de la concentration et de la longueur d'onde excitatrice ont été mises en évidence. Les valeurs trouvées précédemment par d'autres auteurs ne semblent être valables que dans certaines gammes de concentration. Φ_F et Φ_P sont très faibles dans le cas de solutions concentrées en milieu non polaire, l'aniline jouant le rôle de désactivateur vis-à-vis des molécules excitées. Lorsque le solvant est hydroxylé, on a une décroissance de Φ_F et une augmentation de Φ_P. Enfin la variation de longueur d'onde d'excitation n'influe pas sur Φ_F mais provoque une brusque variation de Φ_P; une hypothèse est avancée. Dans le cas de solutions diluées, la somme $\Phi_P + \Phi_F$ est voisine de 1 et cela explique les faibles rendements de photolyse et de photoxydation.

Les rendements quantiques de photolyse et de photoxydation de l'aniline sont faibles ($< 0,10$). Aussi, il est intéressant de connaître ce qu'il advient aux molécules excitées ($270 \text{ nm} < \lambda_{EX} < 310 \text{ nm}$). Les rendements quantiques de fluorescence Φ_F et de phosphorescence Φ_P donnent une première information sur ce problème. Les influences de la concentration, du solvant et de la longueur d'onde excitatrice ont été envisagées.

Les spectres de fluorescence et de phosphorescence ont été tracés à l'aide d'un spectrofluorimètre « Jobin et Yvon », type « Béarn ». Cet appareil est corrigé en énergie à l'aide d'une solution de bisulfate de quinine ([1]) dans la région visible et d'une thermopile de Hilger-Schwarz dans la région ultraviolette.

Le spectre corrigé de l'aniline est comparé à celui d'un produit de référence. Le 9.10-diphénylanthracène a été choisi comme étalon [([2]) à ([6])].

Les solutions sont dégazées par plusieurs cycles de congélation-pompage-liquéfaction et les densités optiques des solutions très faiblement absorbantes (DO $< 0,1$) sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre « UNICAM » SP 800 muni d'une expansion d'échelle.

Le tableau suivant donne les valeurs de Φ_F et Φ_P dans les différentes conditions opératoires :

MP : méthylcyclohexane, pentane (2, 3);

EPA : éther éthylique, pentane, éthanol (3, 1, 1).

Dans le cas de solutions totalement absorbantes aniline-cyclohexane, la valeur $\Phi_F = 0,08$ confirme celle trouvée par Berlman ([7]) et le rapport $\Phi_P/\Phi_F = 3,7$ pour les solutions aniline-MP à 77 K confirme la valeur trouvée par Ermolaev ([8]).

La concentration en aniline, dans le cas des solutions non-polaires (cyclohexane ou MP), influe nettement sur Φ_F et Φ_P : Φ_F passe de 0,08 à 0,17 et $\Phi_P = 0,075$ passe à $\Phi_P = 0,65$; et au contraire influe peu dans

TABLEAU

Fluorescence		Phosphorescence	
Solution concentrée aniline-cyclohexane	$\Phi_F = 0,08$	Solution concentrée aniline-MP	$\Phi_P = 0,075$
Solution concentrée aniline-éthanol	$\Phi_F = 0,10$	Solution concentrée aniline EPA	$\Phi_P = 0,67$
Solution diluée aniline-cyclohexane	$\Phi_F = 0,17$	Solution diluée aniline-MP	$\Phi_P = 0,65$
Solution diluée aniline-éthanol	$\Phi_F = 0,10$	Solution diluée aniline-EPA	$\lambda_{EX} > 290$ nm $\Phi_P = 0,85$; $\lambda_{EX} < 290$ nm $\Phi_P = 0,50$

le cas des solutions polaires : $\Phi_F = 0,10$ ne varie pas et Φ_P passe de 0,67 à 0,85.

Dans le cas de solutions hydroxylées, il est possible que les molécules d'aniline excitées soient entourées de molécules de solvant, les interactions limitées et constantes expliqueraient la non variation de Φ_F et la faible variation de Φ_P avec la concentration en aniline. En ce qui concerne les solvants non polaires ce n'est pas le cas, et il semble que les molécules d'aniline désactivent fortement les molécules d'aniline excitées, soit à l'état singulet, soit à l'état triplet. Le rôle autodésactivateur de l'aniline est mis ainsi en évidence.

En ce qui concerne la nature du solvant, il semble que la polarité du solvant augmente considérablement Φ_P au détriment de Φ_F.

L'influence de la longueur d'onde excitatrice n'affecte que Φ_P dans le cas de solution aniline EPA à 77 K : Φ_P passe de 0,85 à 0,50 lorsque λ_{EX} passe de 300 à 280 nm.

Dans ces conditions, si on trace le spectre d'absorption, tout en irradiant la cellule avec des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 225 nm, il apparaît trois bandes d'absorption à 320, 420 et 550 nm.

H. Linschitz [9] a montré que la bande à 550 nm était due à l'électron piégé. E. Land et G. Porter [10] ont montré que la bande à 420 nm était due au cation radical $C_6H_5\dot{N}H_2^+$. M. V. Alfimov [11] affirme que la bande à 420 nm correspond à l'absorption triplet-triplet. Toutefois, il semble que la bande à 320 nm soit la vraie bande d'absorption triplet-triplet car, lorsqu'on coupe la lampe d'irradiation, les bandes à 420 et 550 nm demeurent tandis que celle à 320 disparaît avec une cinétique exponentielle de durée de vie 4,5 s, comme la phosphorescence normale de l'aniline (durée de vie : 4,5 s).

Le fait qu'il y ait photoionisation peut expliquer la brusque variation de Φ_P. Cette photoionisation peut, d'après le spectre, avoir lieu à partir d'une absorption triplet-triplet à une longueur d'onde correspondant à la fin de la bande d'absorption, c'est-à-dire vers 300-290 nm. C'est aussi dans cette zone spectrale que Φ_P subit une brusque variation.

Dans tous les cas, lorsque la solution est faiblement concentrée, la somme $\Phi_P + \Phi_F$ est assez forte et nous pouvons prévoir que 18 %, dans le cas de solution dans le MP, et 5 % dans le cas des solutions dans l'EPA seront les valeurs maximales des rendements quantiques de formation d'espèces susceptibles d'être réactives.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 762.
(2) J. B. Birks, *The theory and practice of scintillation counting*, Mac Millan Company, New York, 74, 1964.
(3) H. Haissinsky, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson, Paris, 76, 1966.
(4) C. A. Parker et W. T. Rees, *The analyst*, 85, 1960, p. 587.
(5) J. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, Academic Press, New York, 1965, p. 14.
(6) V. L. Ermolaev, *Soviet Phys. Usp.*, 80, 1963, p. 333.
(7) J. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 1965, p. 59.
(8) V. L. Ermolaev, *Optics and Spectroscopy*, 11, 1961, p. 266.
(9) H. Linschitz, M. G. Berry et D. Schweitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5833.
(10) E. Land et G. Porter, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 2027.
(11) M. V. Alfimov, V. A. Smirnov, N. V. Seregin et V. O. Agroskin, *Rapport Acad. Sc. U. R. S. S.*, 191, n° 1, 1970, p. 103.

Université Claude Bernard,
Laboratoire de Photochimie,
Laboratoire associé au département
de Chimie organique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Pénétration utile dans un acier inoxydable austénitique, d'électrons accélérés sous une tension très élevée* (1500-2 500 kV). Note (*) de MM. **Pierre Coulomb**, **François Reynaud** et **Armand Lasserre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La pénétration utile des électrons dans un acier inoxydable austénitique est définie à partir des images de défauts cristallins; elle est de 0,8 à 1,6 μm, de 1500 à 2 500 kV. On observe une image large ou fine d'une dislocation lorsqu'on se place respectivement en position symétrique sur une rangée de bas indices, ou en position de Bragg sur une réflexion du premier ordre d'indices plus élevés.

La pénétration des électrons dans un réseau cristallin et l'influence du réseau sur les faisceaux émergents constituent un sujet d'étude intéressant par lui-même, car il permet de mieux comprendre les phénomènes d'interaction entre l'électron et la matière, puis l'absorption et la perte de cohérence qui en résultent. Pour le physicien du métal, la considération d'une pénétration utile, comme celle que nous allons définir, présente un intérêt plus pratique, car certains phénomènes de déformation, d'interaction de défauts ou d'évolution du métal au recuit ne peuvent s'étudier aisément que si l'échantillon est assez épais pour que ses surfaces extérieures ne jouent pas un rôle prépondérant; une forte influence de l'orientation cristalline sur la pénétration pourrait par ailleurs entraîner des erreurs marquées sur une statistique, et conduire, par exemple, à une évaluation fausse de la texture d'un métal.

Lorsque l'on étudie, comme nous l'avons fait, un acier inoxydable austénitique (de type 18-8) traversé par des électrons accélérés sous 1500, 2 000 et 2 500 kV, on constate que l'on a des images très nettes pour des épaisseurs très faibles (0,1 μm par exemple), et que l'on peut encore distinguer quelques particularités d'un métal dans l'image floue et peu contrastée prise sous une très forte épaisseur. Nous avons dans ces conditions défini la pénétration utile comme l'épaisseur maximale permettant d'identifier des défauts cristallins sur l'écran du microscope, et d'en obtenir des clichés assez nets pour que l'on puisse déterminer la nature d'un défaut d'empilement ou le vecteur de Burgers d'une dislocation. Ce critère s'est révélé assez reproductible et nous l'avons appliqué à une centaine de grains de l'acier; chaque cliché était accompagné du diagramme de diffraction qui marquait l'orientation de la feuille métallique, et qui, joint aux particularités cristallographiques de l'image (largeur apparente d'un plan de glissement ou d'un joint de macle) permettait de déterminer l'épaisseur traversée par les électrons. Les erreurs sur les mesures, sur le report stéréographique et sur l'interprétation étaient certainement inférieures à la précision de notre définition de la pénétration utile, une fois

levées quelques difficultés ou ambiguïtés qui apparaissent lorsque localement la feuille métallique s'écarte trop du plan normal au faisceau d'électrons.

Les épaisseurs utiles que l'on peut obtenir en faisant varier tant l'orientation du cristal que les conditions précises de diffraction sont pratiquement les mêmes aux trois tensions accélératrices étudiées; elles vont de 0,8 à 1,6 μm à 1500, 2 000 ou 2 500 kV alors que pour des tensions moins élevées (de 100 à 1000 kV) on a constaté depuis longtemps un accroissement important de la pénétration des électrons avec la tension d'accélération.

Les conditions de diffraction les plus favorables pour obtenir une bonne image avec une épaisseur importante évoluent quand la tension accélératrice passe de 1500 à 2 500 kV; mais à de très rares exceptions près, nous avons toujours obtenu les pénétrations utiles les plus grandes alors que prédominaient les interactions systématiques. L'aspect des défauts cristallins sur des clichés développés et tirés dans les mêmes conditions, différait à une tension donnée selon que les indices de la réflexion du premier ordre de la rangée systématique excitée étaient faibles ou élevés.

Réflexions d'indices faibles (111 ou 200). — Les résultats obtenus ne varient pas notablement de 1500 à 2 500 kV; pénétration et contraste sont médiocres si l'on se place en position de Bragg du premier ordre, légèrement meilleurs si l'on est en position de Bragg du second ordre.

En position symétrique, la pénétration utile est importante et l'image large et contrastée (*fig.* 1 *a*); dans ces conditions on peut mettre en évidence de faibles champs de contrainte, et comme l'image d'une dislocation est symétrique, on peut situer assez exactement le tracé de celle-ci sur l'image électronique. L'inconvénient de cette orientation symétrique est que l'image est large et ne peut s'expliquer en théorie dynamique qu'en tenant compte d'un nombre élevé de faisceaux.

Explication des Planches

Fig. 1. — Dislocations dans un acier inoxydable austénitique observé à 2 000 kV (épaisseur : 1,4 μm; orientation voisine de { 012 }).

(*a*) Images épaisses en position symétrique sur la rangée systématique passant par 200;

(*b*) Images fines en position de Bragg du premier ordre sur 311.

Fig. 2. — Contour d'extinction sur une feuille de 1,2 μm d'épaisseur observée à 1500 kV. On voit les images obtenues en position symétrique (au centre), en position de Bragg 111 et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (zones sombres), puis 222 et $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ (zones plus claires de part et d'autre).

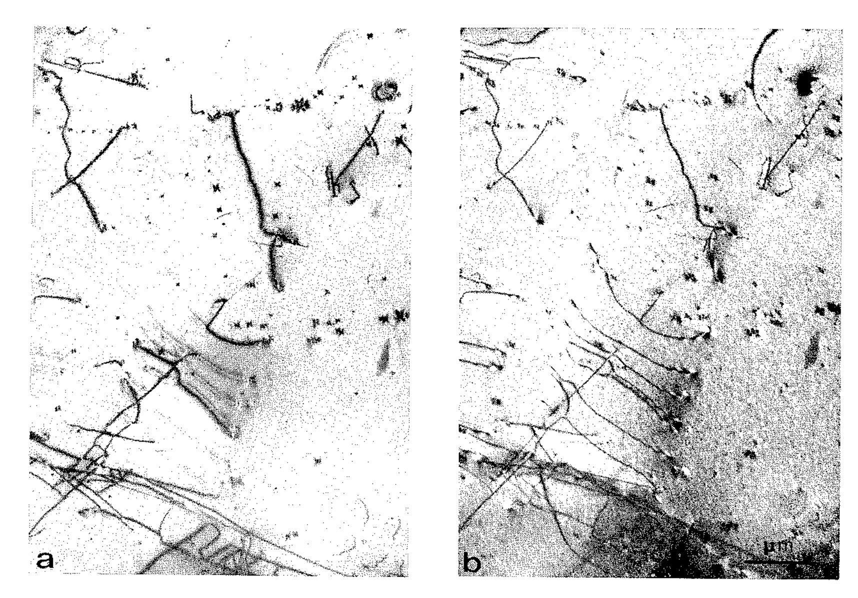


Fig. 1

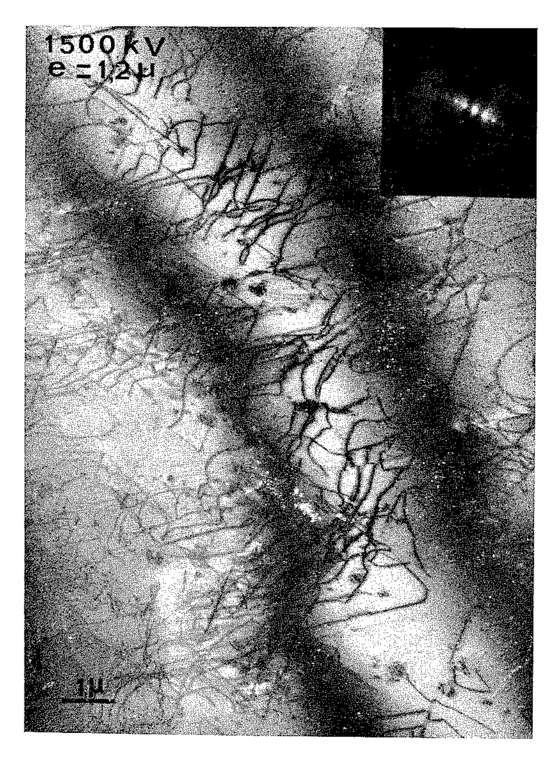


Fig. 2

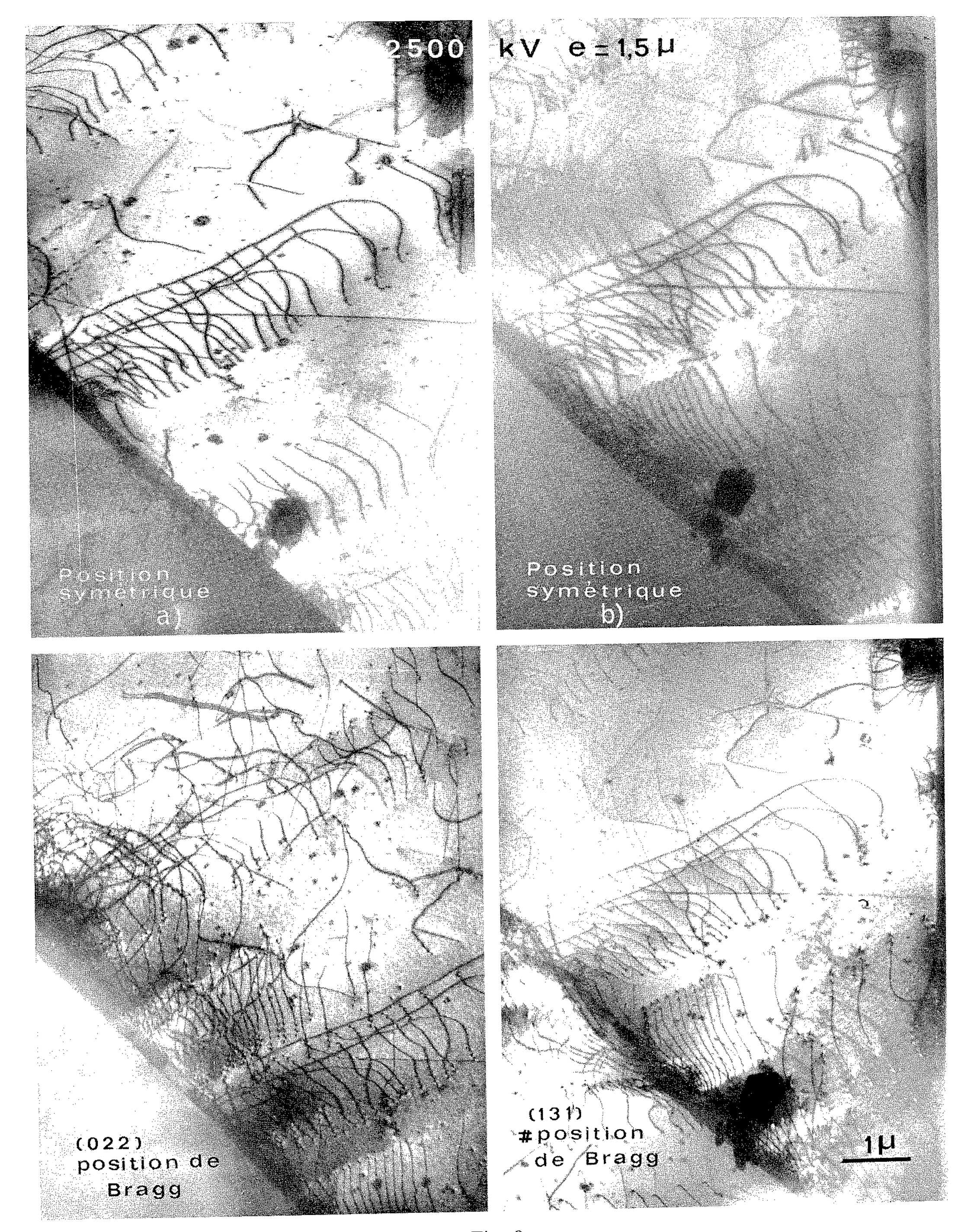

2500 kV e = 1,5 μ
Position symétrique
a)
Position symétrique
b)
(022)
position de Bragg
(131)
position de Bragg
1μ

Fig. 3

Fig. 3. — Dislocations observées à 2 500 kV sur une même plage (épaisseur : 1,5 μm). Images épaisses : position symétrique par rapport à la rangée du réseau réciproque passant par : (*a*) 111; (*b*) 200. Images fines : position de Bragg du premier ordre sur 220 et 311.

La figure 2 montre ces divers contrastes de dislocations lorsque l'on observe un contour d'extinction à 1500 kV sur une feuille de 1,2 μm d'épaisseur : on trouve la position symétrique au centre du contour, et les positions de Bragg du premier et du second ordre de part et d'autre.

RÉFLEXIONS D'INDICES PLUS ÉLEVÉS (220, 311, 331). — Avec les réflexions 220 et 311 à 1500, 2 000 et 2 500 kV, comme avec 331 à 2 500 kV, on obtient de bonnes images et une forte pénétration en se plaçant en position de Bragg exacte du premier ordre. L'image fine (*fig.* 1 *b*) s'explique ici dans une large mesure, par l'interférence de deux ondes seulement.

Nos résultats conduisent ainsi à des pénétrations utiles de 0,8 à 1,6 μm dans l'acier inoxydable, pour les tensions accélératrices comprises entre 1500 et 2 500 kV; ils montrent en particulier que l'on obtient un contraste fin en position de Bragg du premier ordre sur une rangée d'indices assez élevés (*fig.* 3).

Nous devons souligner que les pénétrations mesurées dépendent du critère que nous avons retenu, et que l'on pourrait avoir des chiffres plus élevés en prenant une définition moins sévère, ou en s'appuyant sur un phénomène physique un peu différent : les résultats peuvent dépendre aussi des conditions exactes d'utilisation du microscope (nous avons pris un diaphragme de contraste de 20 μm de diamètre à 1500 kV et de 10 μm à 2 000 et 2 500 kV). Par ailleurs, l'aspect statistique de nos mesures n'exclut pas que l'on observe une faible variation de la pénétration avec la tension sur un même grain si l'on fixe toutes les conditions de l'expérience, et en particulier l'orientation du cristal par rapport au faisceau électronique.

La faible variation de la pénétration lorsque la tension s'élève de 1500 à 2 500 kV, s'opposant à la croissance si importante observée de 100 à 1000 kV s'accorde avec les considérations théoriques de Humphreys [1] qui permettent aussi de prévoir l'intérêt respectif des diverses conditions de diffraction à chaque tension.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

[1] C. J. HUMPHREYS, *Phil. Mag.*, 25, n° 6, 1972, p. 1549.

Laboratoire d'Optique électronique
du C. N. R. S.,
29, *rue Jeanne-Marvig*,
31055 *Toulouse-Cedex*,
Haute-Garonne.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur la dissociation de boucles de Frank hexagonales*. Note (*) de MM. **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le calcul, dans un modèle d'élasticité isotrope, de l'énergie de boucles lacunaires imparfaites ayant des formes hexagonales plus ou moins régulières a montré que, pour les boucles de petite taille, la forme stable est un hexagone régulier bordé par une dislocation de Frank très fortement dissociée. Lorsque le nombre des lacunes de la boucle augmente, le minimum d'énergie évolue d'abord vers des formes asymétriques avant de passer à des formes hexagonales régulières bordées par des dislocations peu dissociées.

Les boucles lacunaires dans le système cubique à faces centrées situées dans des plans { 111 }, sont bordées par des dislocations de Frank qui sont souvent formées de segments de direction ⟨ 110 ⟩. Ces dislocations peuvent être dissociées suivant le schéma représenté figure 1. Une mise en évidence de cette dissociation a été faite sur des boucles de grande taille dans le cuivre [([1]), ([2]), ([3])], ou les alliages or-cuivre ([4]), puis semble avoir été faite sur des boucles de plus faible taille ([5]).

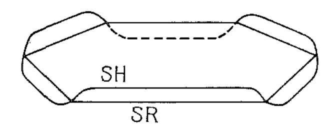


Fig. 1. — Boucle hexagonale dissociée. La dissociation de la dislocation de Frank en dislocation de Shockley SH et dislocation « Stair-rod » SR s'effectue dans des demi-plans { 111 } situés alternativement de part et d'autre du plan de la boucle.

Nous avons, sur la base d'un modèle élastique isotrope, effectué le calcul de l'énergie de telles boucles en admettant que les dislocations de Shockley résultant de la dissociation sont, elles aussi, formées de segments de direction ⟨ 110 ⟩ (*fig.* 2). L'énergie de telles boucles a donc été calculée pour une énergie de défaut d'empilement γ et un nombre de lacunes donnés, en fonction de trois paramètres : b/a, d/a et e/b qui mesurent respectivement l'écart à la régularité de l'hexagone et les taux de dissociation des dislocations formant le grand côté a et le petit côté b de la boucle (voir *fig.* 2). On a tenu compte de toutes les interactions des segments rectilignes pris deux à deux ainsi que des termes de la self énergie qui dépendent du travail des forces qui s'exercent sur les parois du cœur des dislocations.

L'un des résultats du calcul, exposé en détail par ailleurs [(6), (7)], est que, pour une énergie de défaut d'empilement donnée, il existe un nombre de lacunes formant la boucle au-dessous duquel l'énergie de la boucle hexagonale est minimale pour une forme régulière très dissociée ($b = a$ et $d = e \geqq 0{,}9\,a$). Par exemple, pour une énergie de défaut d'empilement γ

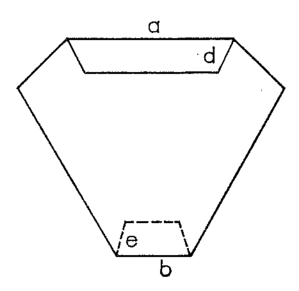


Fig. 2. — Modèle utilisé pour le calcul. Tous les segments rectilignes sont alignés selon des directions $\langle 110 \rangle$. a est la longueur des grands côtés et b celle des petits côtés de la boucle. d mesure l'écart dislocation de Shockley-dislocation « Stair-rod » le long de $\langle 110 \rangle$ sur le grand côté et e sur les petits côtés.

de 200 erg.cm^{-2}, une boucle de 60 Å de diamètre est totalement dissociée. Si l'énergie γ décroît, la taille des boucles très dissociées augmente. Ainsi, le diamètre d'une boucle complètement dissociée sera au plus égal à 100 Å pour 100 erg.cm^{-2} et à 180 Å pour 50 erg.cm^{-2}.

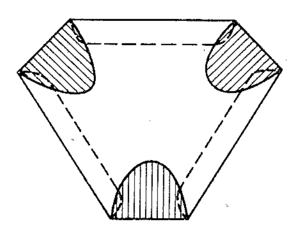


Fig. 3. — Type de boucle hexagonale irrégulière minimum absolu d'énergie pour des tailles moyennes indiquées dans le texte.

Lorsque la taille des boucles augmente, c'est-à-dire lorsque le nombre de lacunes formant la boucle augmente, le minimum absolu d'énergie des différentes configurations étudiées évolue vers des formes irrégulières ($b < a$) et dans lesquelles, seul le petit côté b est fortement dissocié (*fig.* 3). Ainsi pour un « diamètre » de 110 Å et une énergie de 100 erg.cm^{-2} l'énergie sera minimale pour un rapport $b/a \simeq 0{,}6$. Le côté b de longueur égale à 41 Å est complètement dissocié cependant

que le grand côté a de longueur égale à 68 Å est beaucoup moins dissocié ($d \simeq 11$ Å).

Lorsque la taille de la boucle augmente encore, le minimum absolu de l'énergie est obtenu pour une boucle hexagonale régulière dont les côtés sont peu dissociés. Ainsi, une boucle de « diamètre » 200 Å, pour une énergie γ de 100 erg.cm^{-2}, possède un minimum d'énergie pour $b = a = 100$ Å. Les distances d et e sont alors égales à 11 Å.

Ainsi l'énergie minimale des boucles est obtenue pour des dissociations très fortes des segments de dislocation de Frank qui les bordent lorsque ces derniers sont assez petits. Lorsque la taille de la boucle augmente, la distance de la dislocation de Shockley à la dislocation « Stair-rod » passe brutalement à une valeur bien définie ne dépendant guère que de l'énergie de défaut d'empilement γ. On note ainsi l'existence d'une sorte de distance d'équilibre entre la dislocation de Shockley et la dislocation « Stair-rod » indépendante de la taille de la boucle.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) L. M. Clarebrough et A. J. Morton, *Austr. J. Phys.*, 22, 1969, p. 351.
(2) *Ibid.*, 22, 1969, p. 371.
(3) *Ibid.*, 22, 1969, p. 391.
(4) D. Gratias, *Thèse*, Paris, 1972.
(5) M. M. Wilson et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 25, 1972, p. 983.
(6) M. Condat, *Thèse*, Paris, 1972.
(7) M. Condat et M. Fayard, Soumis pour publication à *Philosophical Magazine*.

Département de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherche
associée n° 221 *au C. N. R. S.,*
École Nationale Supérieure
de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre - et - Marie - Curie,*
75005 *Paris.*

MÉTALLURGIE. — *Cinétiques de transformation d'austénites enrichies en carbone et en azote par carbonitruration en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Bernard Mignot** et **André Simon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Grâce au dilatomètre différentiel de haute sensibilité que nous avons construit, nous avons pu tracer les courbes TTT en refroidissement continu qui caractérisent le bord et le cœur de la couche carbonitrurée d'un acier. Ainsi avons-nous pu mettre en évidence une importante différence de trempabilité de ces deux zones.

Quand on trempe une éprouvette en acier à 0,30 % de carbone, 1 % de chrome et 0,20 % de molybdène, carbonitrurée en phase gazeuse sur une profondeur d'environ 600 μm, on observe, lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse critique de trempe martensitique, un début de transformation bainitique dans une couche épaisse d'environ 100 μm. Il s'agit d'une anomalie puisque c'est dans cette zone que l'austénite est la plus riche en carbone et en azote.

Pour mettre ce fait en évidence et pour le décrire de façon quantitative, nous avons tracé les diagrammes Transformation-Temps-Température (TTT) en conditions de refroidissement continu pour la zone superficielle de moindre trempabilité d'une part et pour la zone la plus trempante, située à 150 μm de profondeur, d'autre part. Nous avons utilisé un dilatomètre différentiel de haute sensibilité ([1]) que nous avons conçu pour mesurer des taux de transformation voisins de 1 %, apparaissant au cours de refroidissements pouvant atteindre une vitesse de 70°C/s.

Tableau

Teneurs en carbone et en azote dans la moitié externe et dans la moitié interne de la paroi de trois éprouvettes tubulaires

Bord extérieur		Alésage	
C %	N %	C %	N %
0,63	0,28	0,56	0,19
0,60	0,31	0,58	0,225
0,58	0,156	0,56	0,23
Composition moyenne			
0,60	0,25	0,56	0,21

Les éprouvettes, de forme tubulaire, ont une longueur de 20 mm, un diamètre de 4 mm et sont percées selon leur axe d'un trou de 3 mm de diamètre. La carbonitruration atteint le cœur de leur paroi, épaisse de 0,5 mm.

Dans le tableau, nous avons porté les teneurs en carbone et en azote de trois éprouvettes. Les différences observées entre les teneurs en carbone et en azote de la moitié interne et de la moitié externe de l'éprouvette, de l'ordre de 0,04 %, ont un effet négligeable sur les courbes TTT_c puisque les transformations avancent sensiblement de même manière sur les deux faces du tube.

L'austénitisation qui dure 15 mn à 900°C et le refroidissement sont effectués sous atmosphère d'argon pour limiter les pertes en carbone et surtout en azote. Chaque éprouvette n'est utilisée qu'une seule fois.

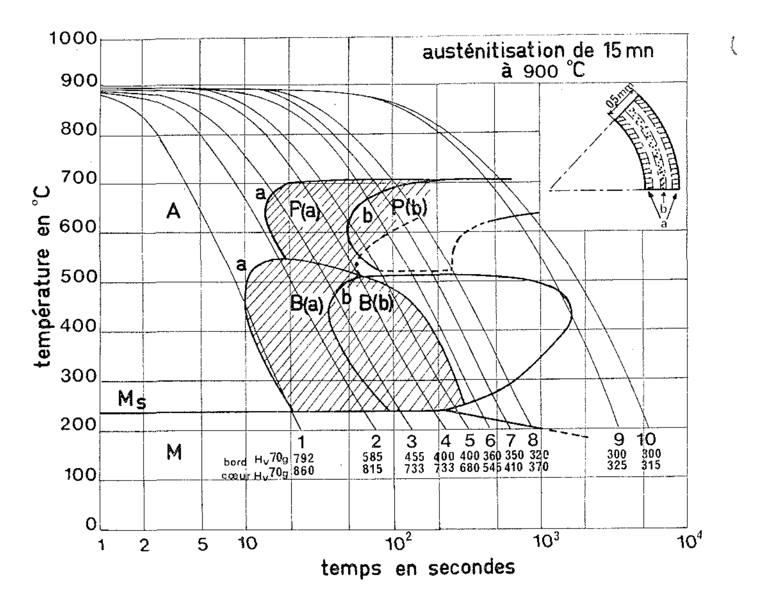


Fig. 1. — Courbe TTT en refroidissement continu.

La courbe *a* est relative aux transformations du bord (domaines hachurés) et la courbe *b* aux transformations de la zone centrale. Les courbes de refroidissement sont numérotées de 1 à 10. L'encart montre la localisation des zones *a* et *b* dans l'échantillon.

La discrimination entre les deux cinétiques extrêmes de transformation de l'austénite est très délicate et a exigé de nombreuses expériences. Les coordonnées température et temps des différents points de début et de fin de transformation ont été relevées d'une part sur la courbe de refroidissement de l'éprouvette et, d'autre part, sur la courbe dilatométrique. Sur la figure 1, le diagramme (*a*) représente la transformation des 100 μm superficiels de l'éprouvette, le diagramme (*b*) celle de sa zone centrale. L'encart de la figure permet de localiser ces deux zones.

Nous avons tracé en traits pleins les limites des domaines de transformation quand elles sont déterminées de façon précise à partir des données dilatométriques, des observations micrographiques et des variations

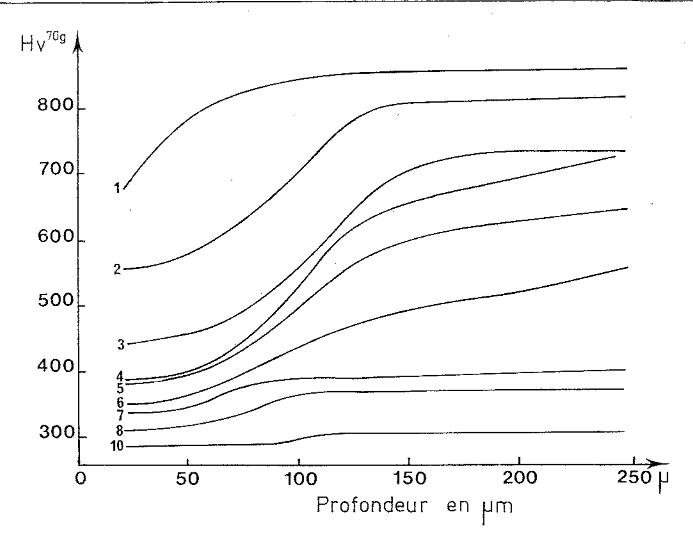
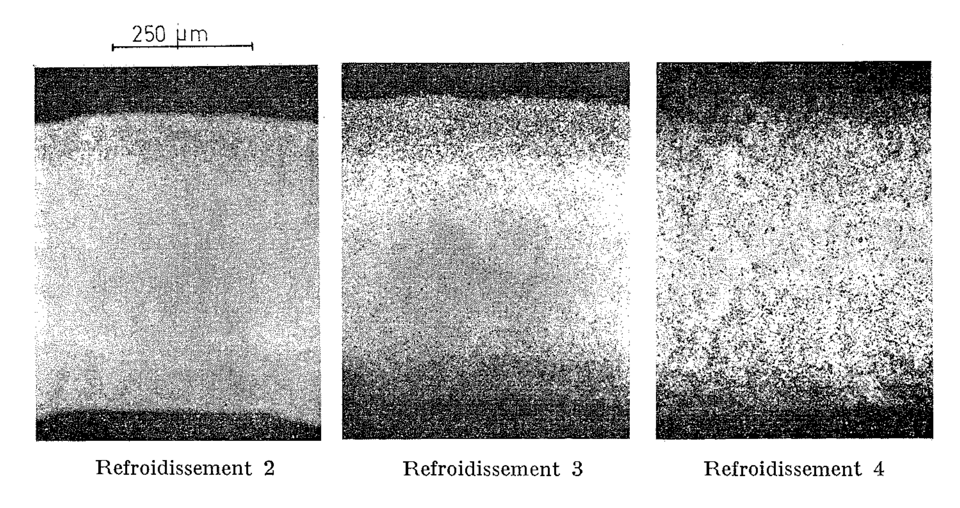


Fig. 2. — Courbes de variation de la microdureté en fonction de la distance au bord de l'échantillon pour les 10 refroidissements de la figure 1.



Refroidissement 2 Refroidissement 3 Refroidissement 4

Fig. 3. — Microstructure après différents refroidissements. Attaque au nital à 4 %.

de la microdureté. L'emploi simultané de ces trois techniques permet de bien distinguer les domaines de transformation des zones *a* et *b* quand ils se superposent, comme c'est le cas pour la fin du domaine bainitique de (*a*) et pour le début du domaine bainitique de (*b*). Le tracé en pointillé délimite les domaines de transformation dont la dilatométrie ne permet pas le relevé très précis comme, par exemple, dans le cas du bas des domaines perlitiques.

Le décalage entre les diagrammes (*a*) et (*b*) permet de définir quantitativement la différence de cinétique de transformation de l'austénite dans les deux zones considérées. En particulier, le « nez » de la transformation bainitique passe de 9 à 38 s entre la surface et les zones plus profondes.

Enfin à chaque loi de refroidissement tracée sur le diagramme TTT correspondent deux microduretés, celle de la surface, et celle des zones profondes.

La figure 2, où nous avons porté les courbes de variations de la microdureté en fonction de la distance à la surface pour les 10 lois de refroidissement étudiées, traduit bien le fait que les transformations des zones superficielles sont en avance sur celles des zones profondes. Le passage progressif entre les paliers de microdureté correspondant au bord et aux zones profondes traduit l'existence de cinétiques intermédiaires entre celle du bord et celle du centre.

Les micrographies optiques de la figure 3 qui ont été effectuées sur des échantillons ayant subi des refroidissements 2, 3 et 4 (*fig.* 1) montrent que les transformations bainitiques et perlitiques débutent plus tôt et progressent plus rapidement au voisinage de la surface.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(¹) B. Mignot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1945.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S.
sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Joël Audureau, Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Georges Champetier.

La copolymérisation de l'α-méthylstyrolène et de l'éthylène amorcée par les organolithiens dans le THF donne, dans certaines conditions expérimentales, un copolymère alterné. L'étude cinétique de cette copolymérisation a permis de mesurer la réactivité de l'éthylène vis-à-vis des chaînes croissantes poly (α-méthylstyrolène) lithium. La comparaison des constantes de vitesse des réactions élémentaires intervenant au cours de la copolymérisation ne peut expliquer de façon simple la structure du copolymère.

Anderson et Mullineaux ont montré qu'il est possible de copolymériser anioniquement l'éthylène et l'α-méthylstyrolène et d'obtenir un copolymère alterné dans certaines conditions expérimentales ([1]). Aucune étude cinétique n'ayant été effectuée jusqu'à ce jour qui permette d'expliquer cette alternance, nous avons entrepris de déterminer d'une part la réactivité de l'éthylène vis-à-vis de centres actifs anioniques croissants ~~~ S^-, M^+, et d'autre part celle de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis des espèces croissantes ~~~ CH_2-CH_2M (M représentant un métal alcalin). Dans une Note précédente ([2]) nous avons donné les résultats d'une étude du comportement des deux monomères au contact de composés organopotassés et montré qu'avec le contre-ion K^+, la copolymérisation donne lieu à un transfert prépondérant. Anderson et Mullineaux ont montré que la situation est différente dans le cas du contre ion Li^+, et nous avons réalisé une étude de ce système du point de vue cinétique.

Nous avons amorcé la copolymérisation par un poly (α-méthylstyrolène) lithium (~~~ SLi) ayant un très bas poids moléculaire ($\overline{M}_n < 1000$), à 20°C dans le tétrahydrofuranne (THF). A cette température, supérieure à la température plafond de l'α-méthylstyrolène dans les conditions de l'expérience, l'incorporation des motifs éthylène est relativement favorisée.

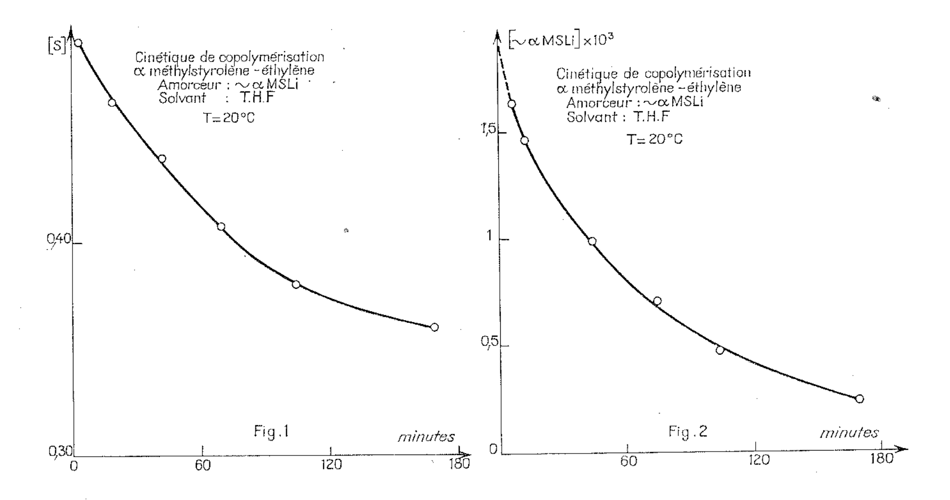
L'étude cinétique a été réalisée en maintenant constante la concentration en éthylène [E]. Nous avons suivi les variations de concentrations en centres actifs ~~~ SLi (S*) et en monomère α-méthylstyrolène (S) par spectrophotométrie ultraviolette. Nous avons constaté que les concentrations [S] et [S*] décroissent exponentiellement en fonction du temps (*fig.* 1 et 2). La destruction des organolithiens par le THF entraîne un faible rendement de la copolymérisation (33 % par rapport à la quantité d'α-méthylstyrolène introduit dans le milieu réactionnel). Les $\overline{M}_n$ obtenus sont de l'ordre de 10^3

et sont inférieures d'environ 15 % aux $\overline{M}_n$ théoriques (calculés à partir de la concentration initiale en amorceur et du rendement de la copolymérisation). L'étude du copolymère par RMN nous a permis de déterminer la composition molaire suivante : (55 ± 2) % d'α-méthylstyrolène; (45 ± 2) % d'éthylène.

Nous pouvons donc considérer que l'alternance est pratiquement vérifiée, car l'addition de deux motifs successifs éthylène

$$(\sim\sim SE^* + E \rightarrow \sim\sim SEE^*)$$

est peu probable, d'après ce que nous savons sur les réactivités respectives de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis des centres actifs anioniques S* [(2), (3)]. La structure alternée du copolymère nous permet d'interpréter les résultats cinétiques. Nous pouvons écrire les équations suivantes :



(1) $$\frac{-d[S]}{dt} = k_{ES}[E^*][S] = \frac{-d[E]}{dt},$$

(2) $$\frac{-d[E]}{dt} = k_{SE}[S^*][E].$$

Nous avons ainsi pu déterminer

$$k_{SE} = \frac{\frac{-d[S]}{dt}}{[S^*][E]} = (0,10 \pm 0,02)\ M^{-1}.s^{-1} \qquad (\text{pour } [S^*] = 2.10^{-3}\ M).$$

Nous avons vérifié expérimentalement que la présence des produits résultant de la désactivation des organolithiens par le THF ne modifie pas le comportement cinétique du système, contrairement à ce qui a été observé pour l'homopolymérisation du styrolène dans le benzène (7).

Dans le THF, il existe en équilibre deux types de centres actifs S* de réactivité différente :

$$\sim\sim S^-, Li \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \sim\sim S^- + Li^+.$$

On obtient une droite lorsque l'on porte k_{SE} en fonction de $[S^*]^{-1/2}$ (*fig.* 3). Or l'expression approchée de la constante globale k_{SE} en fonction des constantes de propagation sur les paires d'ions ($\sim\sim S^-, Li^+$) et sur les ions libres ($\sim\sim S^-$) est

$$k_{SE} = k_{SE(\pm)} + (k_{SE(-)} - k_{SE(\pm)}) K_D^{1/2} [S^*]^{-1/2}.$$

L'ordonnée à l'origine $k_{SE(\pm)}$ est égale à $0{,}07.M^{-1}.s^{-1}$ et la pente à $(k_{SE(-)} - k_{SE(\pm)}) K_D^{1/2}$, d'où l'on peut tirer $k_{SE(-)} \simeq 1{,}8\ M^{-1}.s^{-1}$ ($K_D \simeq 2.10^{-7}$ M (4),

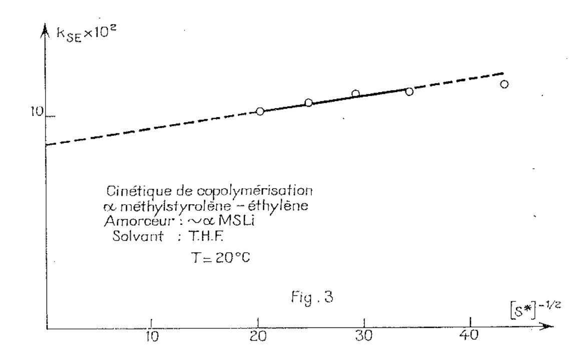


Fig. 3

valeur extrapolée compte tenu de la variation de constante diélectrique du milieu). L'étude cinétique de l'addition de l'éthylène sur le cumyl potassium nous a donné : $k_{CE(-)} \simeq 10\ M^{-1}.s^{-1}$ (2). Or théoriquement $k_{CE(-)} \neq k_{SE(-)}$. Cependant expérimentalement nous avons

$$k_{CE(-)} K_D^{1/2} \simeq 10^{-3}\ M^{-1/2}.s^{-1} \qquad \text{et} \qquad k_{SE(-)} K_D^{1/2} \simeq 0{,}8.10^{-3}\ M^{-1/2}.s^{-1}.$$

La valeur de K_D obtenue par extrapolation ne semble donc pas devoir être retenue. De ces résultats, nous pouvons déduire que 70 % de l'addition de l'éthylène s'effectue sur les paires d'ions. La valeur relativement élevée de $k_{SE(\pm)}$ par rapport à $k_{SE(-)}$ peut s'expliquer par l'existence de deux types de paires d'ions : les paires d'ions intimes ($\sim\sim S^-, Li^+$) et les paires d'ions séparées par le solvant ($\sim\sim S^-//THF//Li^+$) beaucoup plus réactives. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ivin (9) sur l'homopolymérisation de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydropyranne. Nous n'avons pu déterminer la réactivité des extrémités croissantes $\sim\sim CH_2-CH_2Li$ vis-à-vis de l'α-méthylstyrolène, la concentration instantanée en $\sim\sim CH_2-CH_2Li$ étant trop faible pour être mesurée. Cependant nous avons pu estimer une valeur maximale de [E*] par une méthode spectrophotométrique indirecte ($[E^*] \leq 10^{-5}$ M).

De l'équation (1) nous tirons le produit $k_{ES}[E^*] = 5.10^{-5}$ s^{-1} pour $[S^*] \simeq 2.10^{-3}$ M. D'où $k_{ES} \geq 5$ $M^{-1}.s^{-1}$.

Nous verrons dans une publication ultérieure que la réactivité de ~~~ CH_2-CH_2Li vis-à-vis de l'α-méthylstyrolène dans le THF à 20°C a pu être évaluée en prenant le *n*-butyllithium comme molécule modèle de ~~~ CH_2-CH_2Li. La valeur ainsi obtenu confirme notre estimation. Par comparaison des constantes de vitesse d'addition de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène à l'espèce active ~~~ S^-, M^+ (ou à la molécule modèle cumyl M), on devrait s'attendre à la formation de séquences du type ~~~ S_nE avec $2 \leq n \leq 5$. Nous avons opéré à une température de 25° supérieure à la température plafond de l'α-méthylstyrolène pour cette concentration ([8]), et dans ces conditions la formation de séquences ~~~ $E(S)_n$ ~~~ avec $n > 2$ est défavorisée. Nous aurions cependant pu envisager la formation d'un copolymère du type ~~~ $(SSE)_n$ ~~~ car la réactivité de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis de $(S)_2^{2-}$, 2 K^+ (ou du $cumyl^-$, K^+) mesurée par Szwarc ([3]) (respectivement 17 et 150 $M^{-1}.s^{-1}$ pour $[S^*] = 5.10^{-3}$ M) est très supérieure à celle de l'éthylène avec le $cumyl^-$, K^+ ($1,5.10^{-2}$ $M^{-1}.s^{-1}$ pour $[C^*] = 5.10^{-3}$ M). La formation d'un copolymère alterné ne peut être expliquée qu'en faisant appel à des considérations thermodynamiques [([5]), ([6])]. Cependant nous avons observé que l'addition d'une amine ayant un haut pouvoir solvatant ((N, N'-tétraméthyléthylène diamine), si elle ne modifie pratiquement pas la réactivité de l'éthylène vis-à-vis de ~~~ SLi, favorise l'enchaînement ~~~ $(SSE)_n$ ~~~ tout en augmentant considérablement les réactions de transfert.

Pour expliquer de tels résultats, nous devons considérer d'autres facteurs thermodynamiques ΔG_{SS}, ΔG_{SE}, ΔG_{EE} et ΔG_{ES} dont les mesures n'ont pas encore été effectuées jusqu'à présent.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) W. S. ANDERSON et R. D. MULLINEAUX, *A. C. S. Polym. Preprints*, 7, 1966, p. 126.
([2]) J. AUDUREAU, M. FONTANILLE et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1487.
([3]) C. L. LEE, J. SMID et M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1962, p. 912.
([4]) J. COMYN, F. S. DAINTON et K. IVIN, *Europ. Polym. J.*, 6, 1970, p. 319-329.
([5]) J. LÉONARD, *Macromolécules*, 2, 1969, p. 661.
([6]) J. LÉONARD, Communication personnelle.
([7]) J. E. L. ROOVERS et S. BYWATER, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, p. 1876.
([8]) D. J. WORSFOLD et S. BYWATER, *J. Polym. Sci.*, 26, 1957, p. 299.
([9]) F. S. DAINTON, K. M. HUI et K. J. IVIN, *Europ. Polym. J.*, 5, 1969, p. 387.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
associé au C. N. R. S.,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Contribution à l'étude stéréochimique de dioxodifluorocomplexes moléculaires du molybdène VI et du tungstène VI à l'aide de la résonance magnétique nucléaire* (^{19}F). Note (*) de MM. **René Kergoat, Jean-Yves Calves, Jacques-E. Guerchais** et **Michel Lenzi**, transmise par M. Fernand Gallais.

Alors que Y. A. Buslaev et coll. proposaient en solution aqueuse une position *trans* des deux atomes de fluor des dioxodifluorocomplexes du molybdène VI, l'existence d'un *cis*-difluorocomplexe dans le diméthylformamide est mise en évidence par RMN (^{19}F). D'autre part, les halogénures F^- et Cl^- s'échangent entre les molécules MoO_2Cl_2, 2 DMF et MoO_2F_2, 2 DMF avec formation de deux isomères de MoO_2FCl, 2 DMF dans ce même solvant.

Dans un travail précédent ([1]) on a mis en évidence à l'état solide un certain nombre de dioxodifluorocomplexes du molybdène VI et du tungstène VI formulés MO_2F_2, 2 L ou MO_2F_2, (AA) : [L : coordinat organique mododentate; (AA) : coordinat organique bidentate]. La stéréochimie autour du métal de transition n'avait pas pu être définie à coup sûr, du moins pour les positions relatives des deux atomes de fluor. On a admis toutefois une symétrie locale C_{2v} pour les groupements MO_2^{2+} conformément à l'étude infrarouge ([1]) et Raman ([2]). Le comportement de certains de ces complexes en solution a été examiné à l'aide de la RMN du fluor ^{19}F.

Y. A. Buslaev et coll. ([3]) ont réalisé une étude avec $MoO_2F_2, 2\ H_2O$ et remplacent le coordinat H_2O par divers alcools. Dans ce cas les auteurs proposent les atomes de fluor en position *trans* l'un par rapport à l'autre, et la stéréochimie correspond à la forme II (schéma). Ceci est vraisemblable, mais une forme *cis* du type III n'est pas à exclure. L'apport de formamide dans l'eau par ces auteurs les conduit à des ions tétramolybdate $[Mo_4O_{13})^{2-}$ et à une forme trifluorée $[MoO_2F_3L]^-$. Nous avons choisi de dissoudre MoO_2F_2, 2 DMF; MoO_2F_2, 2 DMSO et WO_2F_2, 2 DMSO dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

1. Les deux composés avec le diméthylsulfoxyde préparés suivant ([1]) sont redissous dans le solvant DMSO. L'abaissement en température n'a pas pu être réalisé de manière importante, vu le point de cristallisation élevé de ce solvant. Par spectrographie de RMN pour MoO_2F_2, 2 DMSO, un pic apparaît à $+21{,}6.10^{-6}$ par rapport au doublet de $CF_2Cl\text{-}CFCl_2$ utilisé en référence interne. Les déplacements sont notés positivement vers les champs faibles. Le spectre obtenu avec MoO_2F_2, 2 DMF dissous dans le diméthylsulfoxyde est identique au précédent. Il semblerait que le DMSO, à pouvoir donneur plus important, remplace le DMF comme coordinat.

Si on mélange $MoO_2F_2, 2\,DMSO$ et $MoO_2Cl_2, 2\,DMSO$ dans le solvant DMSO, un autre signal apparaît à $+ 31{,}1.10^{-6}$. Son intensité augmente avec la proportion en produit chloré. Il est sans doute le résultat d'une réaction d'échange conduisant à une espèce de formule MoO_2FCl, 2 DMSO. Un phénomène similaire a déjà été signalé pour le système CrO_2Cl-CrO_2F_2 dans le même solvant (4).

Avec le composé équivalent du tungstène $WO_2F_2, 2\,DMSO$ dissous dans le diméthylsulfoxyde, on pointe un pic à $3{,}3.10^{-6}$. Le couplage $J\,(^{183}W\text{-}^{19}F)$ est égal à 110 Hz. Pour les complexes MO_2F_2, 2 DMSO (M = Mo ou W), le fait de ne pas pouvoir abaisser suffisamment la température ne permet pas d'exclure la possibilité d'un échange rapide des atomes de fluor entre eux. Aucune des trois stéréochimies dessinées ci-dessous ne peut être proposée en priorité.

I II III

Fig. 1

2. $MoO_2F_2, 2\,DMF$, obtenu par séparation immédiate des cristaux formés suivant (1), donne à température ambiante un seul pic en RMN du fluor (^{19}F) en solution dans le diméthylformamide. Pour des températures inférieures à — 45°C, on observe l'apparition d'une structure fine donnant deux pics d'égale intensité (*fig.* 2). Ce phénomène semblerait exclure la possibilité d'un équilibre thermodynamique (5). Les deux pics existant aux basses températures sont en faveur de la forme I pour $MoO_2F_2, 2\,DMF$ en solution. L'une des stéréochimies II ou III n'aurait donné qu'un seul pic. Aux températures supérieures à — 45°C, (température de coalescence) il existe un équilibre dynamique entre les deux atomes de fluor de la forme I qui se transforme en équilibre statique (forme figée) aux plus basses températures. Une étude de variation de concentration permet de proposer un phénomène intramoléculaire.

A — 55°C, en dessous de la température de coalescence précédente, on a effectué des réactions d'échange entre MoO_2F_2, 2 DMF et MoO_2Cl_2, 2 DMF dans le DMF. Le rapport F/Cl désigne le nombre de molécules du composé fluoré par rapport à celui chloré. Pour F/Cl supérieur à 1, le doublet caractéristique de MoO_2F_2, 2 DMF apparaît à $+ 0{,}5.10^{-6}$ par rapport au doublet de CF_2Cl-CCl_2F. Pour F/Cl égal à 2, un troisième signal de faible intensité est pointé à $+ 2{,}35.10^{-6}$ Il est sans doute caractéristique de l'un des isomères de MoO_2FCl, 2 DMF.

Le doublet attribué au complexe disparaît totalement pour F/Cl égal à 1, tandis qu'un autre pic de faible intensité apparaît à $+ 3.10^{-6}$. L'intensité de ce signal augmente par rapport à celle du signal précédent pendant que diminue le rapport F/Cl. En gardant le groupement *dioxo* MoO_2^{2+}

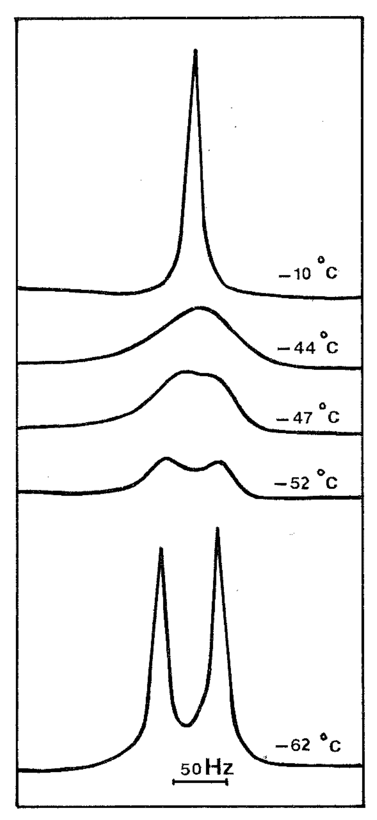


Fig. 2. — Spectre RMN (^{19}F) du composé MoO_2F_2, 2 DMF, enregistré à diverses températures, en solution dans le diméthylformamide.

en position *cis* et deux coordinats DMF fixés sur le molybdène, il existe quatre isomères géométriques de formule MoO_2FCl, 2 DMF. Si les deux coordinats DMF sont toujours en *cis*, il n'en existerait que trois.

La position en *cis* des deux coordinats DMF autour d'atomes hexacoordonés a déjà été mise en évidence à l'état solide dans MoO_2Cl_2, 2 DMF (6), mais dans ce cas les atomes de chlore remplaceraient ceux de fluor dans la forme II. Le même arrangement se retrouve dans $SnCl_4$, 2 DMF et $SnBr_4$, 2 DMF (7).

Des essais similaires entrepris avec l'hexaméthylphosphoramide (HMPT) et la pyridine (py) ne nous ont pas permis, à cause de la faible solubilité des composés dans les solvants correspondants, de déterminer la stéréo-

chimie autour de l'ion métallique de transition. Ces coordinats sont connus pour se placer en position *trans* dans le cas de $SnCl_4$, 2 HMPT (8) ou $SnCl_4$, 2 py (9).

Ce travail permet de constater encore une fois l'influence de la nature des coordinats sur leurs positions relatives dans l'octaèdre de coordination.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) R. Kergoat et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2932.
(2) R. Kergoat, J. E. Guerchais et W. P. Griffith, Résultats non publiés.
(3) Y. A. Buslaev et S. P. Petrosyants, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16, 1971, p. 702.
(4) A. M. Akena, D. S. Brown et D. G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 9, 1971, p. 1505.
(5) B. M. Craven, K. C. Ramey et W. B. Wise, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2626.
(6) L. R. Florian et E. R. Corey, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 722.
(7) M. F. Farona et J. S. Grasselli, *Inorg. Chem.*, 9, 1967, p. 1475.
(8) E. Le Coz et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 80.
(9) I. R. Beattie, G. P. Mc Quillan, L. Rule et M. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1514.

U. E. R. Sciences,
Laboratoire de Chimie Minérale,
Université de Bretagne occidentale,
avenue Le Gorgeu,
29283 *Brest-Cedex,*
Finistère
et
École Nationale Supérieure des Mines de Paris,
Laboratoire de Chimie,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75006 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du sulfite double de thallium et de sodium* $Tl_3Na(SO_3)_2$. Note (*) de M. **Yves Oddon**, Mme **Claude Caranoni** et M. **Aymond Tranquard**, transmise par M. Louis Royer.

Le sulfite double de thallium et de sodium $Tl_3Na(SO_3)_2$ anhydre cristallise dans le système trigonal avec le groupe spatial $P\bar{3}m1$. Les paramètres de la maille élémentaire qui contient une molécule sont les suivants :

$$a = 5,84 \text{ Å}, \qquad c = 7,18 \text{ Å}.$$

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude étendue des composés du thallium I [(1) à (5)].

Le produit utilisé a été préparé à l'abri de l'air, en milieu aqueux, à chaud, par double décomposition entre le nitrate de thallium obtenu au laboratoire à partir du métal pur 5 N (6) et le sulfite de sodium purifié anhydre « Prolabo » en excès.

Le sulfite double est séché sous vide à 100°C pendant une semaine. La pureté du produit est contrôlée par deux méthodes.

Les dosages sont effectués par une méthode dérivée de celle de Zintl et Rienacker (7) où l'on oxyde Tl (I) en Tl (III) par une solution de $KBrO_3$ en milieu HCl 3 N.

Le sodium est dosé par spectrophotométrie au moyen de l'appareil d'absorption atomique « Perkin-Elmer 303 ».

Pour l'obtention des monocristaux, nous opérons chaque fois avec la même technique en laissant refroidir la solution très lentement pendant une journée à l'abri de l'air. Il se forme de petites baguettes jaunes, prismatiques à base hexagonale (5 à 6 mm de long; diamètre : 0,5 mm), parfaitement transparentes, de sel anhydre.

L'étude radiocristallographique par diagramme de Laue en transmission permet de classer le cristal dans le groupe de Laue $\bar{3}m$.

Les paramètres calculés à partir des diagrammes réalisés sur monocristaux ont été affinés à l'aide du spectre de poudres et les valeurs retenues sont les suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} a = 5,74 \text{ Å} \pm 0,01 \text{ Å} \\ c = 7,18 \text{ Å} \pm 0,01 \text{ Å} \end{array}\right\} \frac{c}{a} = 1,251.$$

Les clichés de plans réciproques $(h, k, \overline{h+k}, l)$ avec h ou k égal successivement à 0, 1, 2 et 3 puis l égal à 0 et 1, réalisés par les méthodes de Weissenberg et de précession, ne donnent aucune condition de réflexion. Compte tenu du groupe de Laue, les réflexions observées déterminent donc les groupes d'espace $P321$, $P3m1$, $P\bar{3}m1$.

TABLEAU

d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I/I_0	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I/I_0
7,1781.....	7,1800	0 0 0 1	50	1,6121.....	1,6140	3 0 $\bar{3}$ 1 3 $\bar{3}$ 0 1	3
4,0844.....	4,0859	1 0 $\bar{1}$ 1 1 $\bar{1}$ 0 1	50	1,5212.....	1,5217	1 1 $\bar{2}$ 4 1 $\bar{2}$ 1 4	3
3,5898.....	3,5900	0 0 0 2	25	1,4839.....	1,4842	1 2 $\bar{3}$ 3 1 $\bar{3}$ 2 3	13
2,9097.....	2,9100	1 0 $\bar{1}$ 2 1 $\bar{1}$ 0 2	100	1,4559.....	1,4560	2 0 $\bar{2}$ 4 2 $\bar{2}$ 0 4	5
2,8642.....	2,8689	1 1 $\bar{2}$ 0 1 $\bar{2}$ 1 0	70	1,4360.....	1,4360	0 0 0 5	10
2,6618.....	2,6640	1 1 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{2}$ 1 1	16	1,4277.....	1,4275	2 2 $\bar{4}$ 0 2 $\bar{4}$ 2 0	8
2,3456.....	2,3477	2 2 $\bar{4}$ 1 2 $\bar{4}$ 2 1	25	1,3503.....	1,3507	1 3 $\bar{4}$ 1 1 $\bar{4}$ 3 1	3
2,1562.....	2,1566	1 0 $\bar{1}$ 3 1 $\bar{1}$ 0 3	30	1,2973.....	1,2974	1 2 $\bar{3}$ 4 1 $\bar{3}$ 2 4	7
2,0455.....	2,0457	2 0 $\bar{2}$ 2 2 $\bar{2}$ 0 2	30	1,2840.....	1,2842	1 1 $\bar{2}$ 5 1 $\bar{2}$ 1 5	15
1,8370.....	1,8378	1 1 $\bar{2}$ 3 1 $\bar{2}$ 1 3	2	1,2171.....	1,2173	3 0 $\bar{3}$ 4 3 $\bar{3}$ 0 4	3
1,7970.....	1,7950	0 0 0 4	13	1,1965.....	1,1966	0 0 0 6	1
1,7244.....	1,7254	2 0 $\bar{2}$ 3 2 $\bar{2}$ 0 3	13	1,1933.....	1,1943	1 1 $\bar{2}$ 3 1 $\bar{2}$ 1 3	3
1,6891.....	1,6883	1 0 $\bar{1}$ 4 1 $\bar{1}$ 0 4	20	1,1647.....	1,1640	1 0 $\bar{1}$ 6 1 $\bar{1}$ 0 6	5
1,6592.....	1,6598	3 0 $\bar{3}$ 0 3 $\bar{3}$ 0 0	20				

Le test piézoélectrique effectué en exerçant la contrainte sur le cristal d'une part perpendiculairement aux axes de symétrie A_3 et A_2, d'autre part perpendiculairement à l'axe de symétrie A_3 et parallèlement à l'axe de symétrie A_2, est négatif. Il en résulte une très grande présomption pour le groupe spatial $P\,\bar{3}\,m\,1$.

Les axes de symétrie peuvent être repérés par rapport au cristal; A_3 est parallèle à l'axe d'allongement du prisme; les axes A_2 sont perpendiculaires aux faces latérales de celui-ci.

Le diagramme de poudre a été réalisé au diffractomètre avec compteur à scintillation et rayonnement K_α du cuivre. Le réglage de cet appareil a été vérifié auparavant par passage de la plaque étalon au silicium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Les mesures de densité donnent $d = 6{,}41 \pm 0{,}05$. La maille élémentaire contient une molécule ce qui conduit à une densité calculée de 6,453.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) A. Tranquard, C. Lacassagne, M. J. Boinon, L. Capella et R. Cohen-Adad, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1111.

(2) C. Caranoni, R. Favier, L. Capella et A. Tranquard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1795.

(3) C. Caranoni, M. J. Boinon, R. Favier, L. Capella et A. Tranquard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 673.

(4) M. J. Boinon, C. Caranoni, R. Favier, A. Sebaoun et A. Tranquard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 724.

(5) Y. Oddon, C. Caranoni et A. Tranquard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1671.

(6) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.

(7) E. Zintl et G. Rienacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.

Laboratoire de Physicochimie minérale,
associé au C. N. R. S. n° 116,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réalisation et étude d'une électrode à membrane liquide sensible aux ions* Cu^{2+}. Note (*) de MM. **André Burdin**, **Jacques Mesplède** et **Maurice Porthault**, transmise par M. Gaston Charlot.

Nous avons réalisé une électrode à membrane liquide sensible aux ions Cu^{2+} en imprégnant une tige de graphite d'une solution 10^{-4} M de dithizonate de cuivre II dans le xylène. La réponse de l'électrode est nernstienne pour un domaine de concentration 10^{-1}-10^{-5} M en Cu II. Les potentiels obtenus sont reproductibles à $\pm$ 2 mV sur une durée de 15 jours. Les interférences de divers cations sont étudiées en accord avec la formation des dithizonates correspondants. En milieu KCl, 0,5 M la droite $E = f(p\,Cu^{2+})$ a une pente de 59 mV/$p\,Cu^{2+}$. Nous avons interprété ce phénomène par la possibilité de stabilisation de l'ion Cu^{+} selon la réaction $Cu^{2+} + e^{-} + 3\,Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$.

Dans une précédente publication, Ruzicka et Tjell [1] ont montré la possibilité de réaliser des électrodes à membrane liquide en imprégnant une tige de graphite avec différents dithizonates métalliques dissous dans des solvants organiques non miscibles à l'eau (benzène, xylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone). Dans les électrodes ainsi obtenues, la membrane liquide est constituée par la mince couche de solvant organique adsorbée à la partie inférieure de la tige de carbone. Dans le cadre de notre travail nous avons testé principalement le comportement d'une électrode, sensible aux ions Cu^{2+} réalisée sur le même principe.

Partie expérimentale. — Les différences de potentiel sont mesurées à l'aide d'un pH/mV « Orion » modèle 801 relié à un enregistreur Solea « Tacussel » type EPL 1.

L'électrode de référence est du type « Orion » 90-02 à double jonction. La mesure des pH est effectuée à l'aide de l'électrode de verre « Tacussel » modèle TB.

Le montage de la tige de graphite dans le cylindre de téflon est effectué suivant un processus déjà décrit [1]. Afin de rendre cette électrode sensible aux ions Cu^{2+}, l'imprégnation a été réalisée avec une solution 10^{-4} M de dithizonate de cuivre dans le xylène. La force ionique des solutions est fixée à l'aide de KNO_3.

Résultats obtenus et discussion. — *Réponse de l'électrode aux ions* Cu^{2+}. — En milieu KNO_3, la réponse de l'électrode est nernstienne (droite de pente 29,5 mV/$p\,Cu^{2+}$ à 25°C), dans un domaine de concentration 10^{-5}-10^{-1} M. Les temps de réponse sont de l'ordre de quelques minutes (2 à 3 mn pour atteindre un potentiel stable à $\pm$ 0,3 mV quand on double la concentration en Cu^{2+}). La dérive du potentiel est inférieure à 1 mV en 30 mn.

Nous avons reporté sur la figure 1 les différentes droites d'étalonnage obtenues avec la même électrode après 7 et 15 jours. La reproductibilité est bonne (quelques millivolts pour une période de deux semaines); et de plus elle peut être encore améliorée en laissant l'électrode plongée dans la solution de remplissage pendant les périodes de non-emploi.

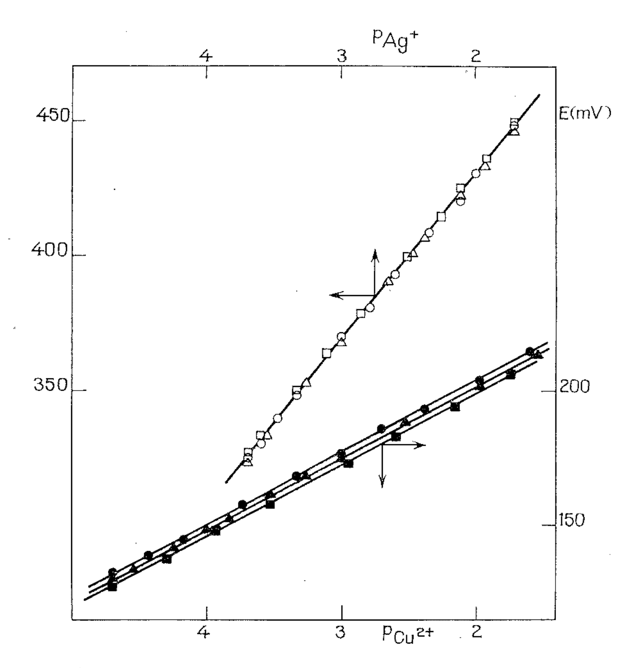


Fig. 1. — Électrode à membrane liquide (dithizonate de cuivre II).
Reproductibilité de l'électrode dans le temps : ▲ 0 jours; ● 7 jours; ■ 15 jours.
Interférences des ions Ag^+ : ○ $(Cu^{2+}) = 0$; △ $(Cu^{2+}) = 10^{-3}$ M; □ $(Cu^{2+}) = 10^{-1}$ M.

Interférences observées. — 1° *Influence du pH.* — Deux sortes d'interférences peuvent se produire :

— quand le pH augmente, la formation d'hydroxyde de cuivre provoque une diminution du potentiel et ce dès $pH > 6$;

— quand le pH diminue, le potentiel de la membrane augmente dès $pH < 4$.

Dans la zone de pH 3,8-6,1, le potentiel de l'électrode est indépendant du pH et toutes nos mesures de potentiel ont été effectuées à pH 4,5-5.

2° *Avec les ions divalents.* — En accord avec les constantes d'extraction des différents dithizonates métalliques résumées sur le tableau, une électrode à dithizonate de cuivre plongeant dans une solution 10^{-4} M en Cu^{2+} ne change pas de potentiel lors d'addition successives de solutions 10^{-7}-10^{-3}-10^{-2} M d'ions Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}.

TABLEAU

Constantes d'extraction des chélates métalliques (2), *solvant* CCl_4

Métal...	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}
$\frac{\log K}{n}$...	7,6	5,2	1,1	1,07	0,8	0,4	—0,31

3° *Avec les ions* Ag^+. — La constante d'extraction du dithizonate d'argent étant nettement supérieure à celle du cuivre, l'électrode imprégnée de

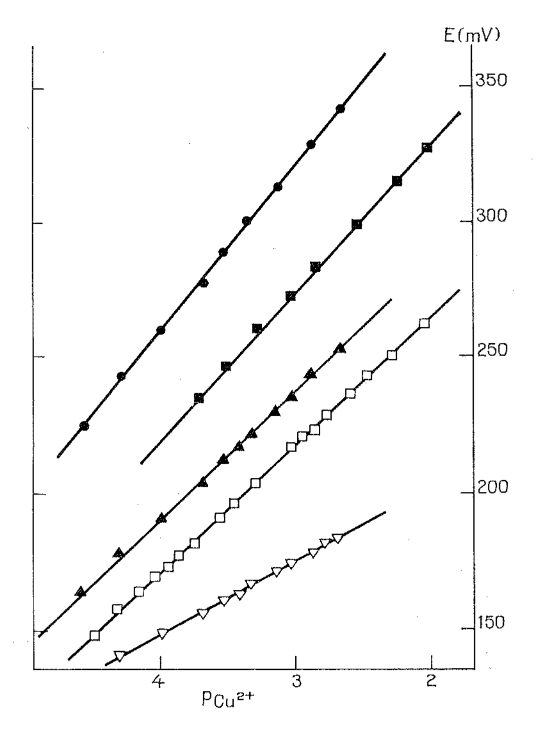


Fig. 2. — Réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} en présence de l'ion Cl^- (KCl). (KCl) : ● 0,5 M; ■ 0,1 M; ▲ 5.10^{-2} M; □ 10^{-2} M; ▷ nulle.

dithizonate de cuivre répond linéairement aux ions Ag^+, la pente de la droite obtenue (*fig.* 1) est de 60 mV/*p* Ag^+ quelle que soit la concentration initiale des ions Cu^{2+}.

L'électrode ne répond plus aux ions Cu^{2+}, il y a eu remplacement à l'intérieur de la membrane du dithizonate de cuivre par du dithizonate d'argent. A partir de ces résultats on peut prévoir que les ions Hg^{2+} que nous n'avons pas testés interfèrent.

Réponse de l'électrode sensible aux ions Cu^{2+} *en milieu* KCl. — En milieu KCl, la pente de la droite d'étalonnage $E = f(p\,Cu^{2+})$ n'est plus égale à la valeur donnée par l'équation de Nernst mais varie avec la concen-

tration en ion chlorure de 29 à 60 mV (*fig.* 2). La réponse de l'électrode devient très lente (plus d'une dizaine de minutes pour passer de 10^{-3} à 2.10^{-3} M).

Nous avons interprété ce phénomène en accord avec un double mécanisme au niveau de la membrane.

— Échange d'ion :

$$Cu^{2+}_{(sol)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(membr)}.$$

— Phénomène d'oxydoréduction au niveau de la tige de carbone :

$$Cu^{2+} + e^{-} + 3\,Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_3^{-}.$$

En présence d'ions chlorure, il y a stabilisation du cuivre I sous forme de $CuCl_3^-$.

Ce phénomène a déjà été constaté par Baker et coll. ([3]) avec une électrode de verre calchogénure dopé au cuivre.

Autres électrodes du même type. — Nous avons en particulier testé le comportement d'une électrode de graphite imprégnée de diéthyldithiocarbamate de cuivre dans CCl_4. Nous avons trouvé de moins bonnes caractéristiques : réponse plus lente, plus grande sensibilité aux variations de pH et aux cations divalents précédents.

Signalons enfin que nos essais avec imprégnation d'une solution 10^{-3} M de thénoyltrifluoroacétylacétonate de Fe III dans le xylène révèlent une réponse instable et lente de la forme

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}.$$

et non de la forme $E = E^0 + (RT/3\,F) \log (Fe^{3+})$ si l'on avait un pur mécanisme d'échange.

Conclusion. — A la suite des différentes observations effectuées, il semble que la réalisation d'électrode à membrane liquide du type tige graphite imprégnée d'une soution organique d'un chélate du métal à étudier soit relativement facile mais une étude assez approfondie est nécessaire pour bien en délimiter les caractéristiques. L'exemple que nous venons de discuter avec le dithizonate de cuivre correspond à un cas relativement favorable du point de vue performance. Il montre en outre que selon les conditions d'utilisation les interférences peuvent modifier le mécanisme de l'électrode.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) J. Ruzicka et J. Ch. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, 51, 1970, p. 1-19.
([2]) J. Stary, *The solvent extraction of metal chelates*, Pergamon Press, 1964, p. 142-150.
([3]) C. T. Baker et I. Trachtenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (4), 1971, p. 571-576.

Laboratoire de Chimie analytique,
U. E. R. Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
45, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des spinelles* $M_{1-x}Co_{2+x}O_4$ (M = Ni ou Cu), *catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures* [1]. Note (*)
de MM. **Hervé Baussart**, **Michel Le Bras** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude définit les conditions de préparation de spinelles $M_{1-x}Co_{2+x}O_4$ (M = Ni ou Cu), aptes à être utilisés comme catalyseurs d'oxydation de certains hydrocarbures. L'homogénéité des échantillons est vérifiée à l'aide d'une méthode utilisant le couplage microsonde-microscope électronique. Une évolution structurale en fonction des rapports Ni/Co ou Cu/Co est proposée.

Divers modes d'élaboration ont été testés, les préparations préconisées permettent l'obtention de spécimens à texture optimale.

Préparation des spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$. — Les précipités, obtenus par addition d'ammoniaque dans une solution normale des nitrates de cobalt et de nickel, sont séchés partiellement puis oxydés vers 450°C.

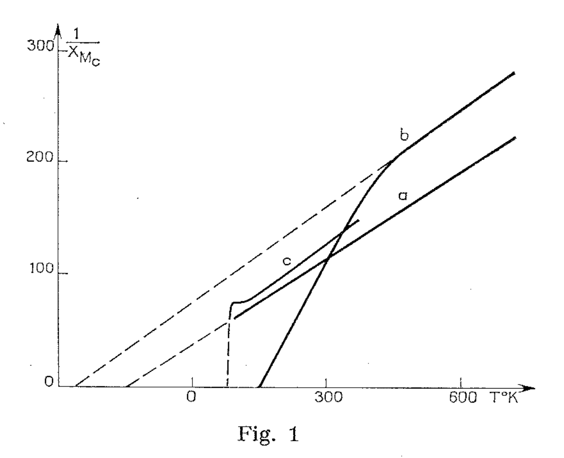


Fig. 1

Courbe *a* : Co_3O_4; *b* : $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$; *c* : $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$.

Les méthodes d'analyses utilisées (ATG, ATD, rayons X et spectroscopie infrarouge) ont permis de montrer la participation des oxydes Co_3O_4 et NiO au mécanisme réactionnel.

Préparation des spinelles $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$. — La synthèse est plus difficile, elle est effectuée à partir d'un mélange d'oxydes Co_3O_4 et CuO obtenu par décomposition thermique des oxalates correspondants. La formation des spinelles sous atmosphère d'oxygène vers 450°C nécessite environ 15 jours.

HOMOGÉNÉITÉ DES ÉCHANTILLONS. — Les composés se présentent tous sous forme de fines particules inférieures au micron carré d'après les observations microscopiques. L'analyse cristallographique ne permet pas d'affirmer l'homogénéité des échantillons en raison des paramètres cristallins très voisins pour les diverses phases.

Nous avons tenté de résoudre ce problème en couplant les méthodes microsonde et microscope électronique. Dans les conditions opératoires il est impossible de connaître les volumes ionisés par la sonde, seul le rapport de la concentration de deux éléments s'avère alors déterminable.

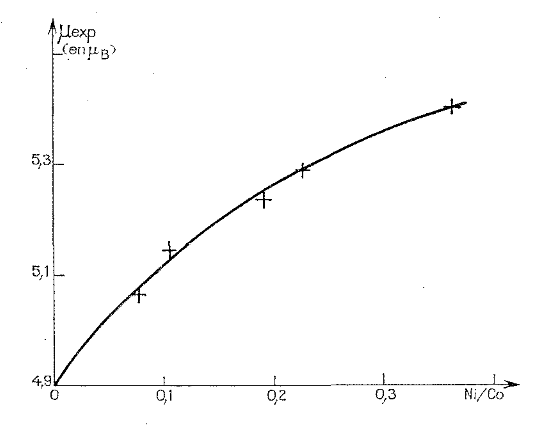


Fig. 2. — Évolution du moment magnétique en fonction du rapport Ni/Co.

Si i_{Co} et i_M sont les intensités des radiations caractéristiques des éléments, I_{Co} et I_M les valeurs correspondantes aux témoins purs, le rapport est défini par

$$K = \frac{i_M \, I_{Co}}{I_M \, i_{Co}}.$$

La courbe représentant les valeurs de K en fonction de Co/M, est du type gaussien. L'écart type relatif de la distribution est de 16 %, il constitue le test d'homogénéité des phases. Tous les échantillons préparés et étudiés répondent à ce critère.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — L'étude est réalisée par la méthode de Faraday dans la gamme de température à 75 à 800 K. Les courbes thermomagnétiques obtenues permettent de distinguer trois types de comportement (*fig.* 1) :

— Co_3O_4 : antiferromagnétique aux températures inférieures à 40 K [2]; paramagnétique $\chi_m = 2{,}98/(T - 108)$ dans le domaine étudié;

— $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$: ferrimagnétique;

— $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$: ferromagnétique faible.

Knop et coll. (3) ont étudié le spinelle $NiCo_2O_4$ mais ils ne peuvent mesurer le moment à saturation avec suffisamment de précision pour trancher en faveur de la structure Co^{2+} [$Ni^{3+}Co^{3+}$] O_4 ou Co^{3+} [$Ni^{2+}Co^{3+}$] O_4. La fragilité thermique de $NiCo_2O_4$ empêche la détermination du moment effectif. Nous avons donc défini les moments de divers échantillons $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($x \neq 0$) dans le domaine paramagnétique, afin de connaître leur évolution en fonction du rapport Ni/Co (*fig.* 2). Les moments des ions dans les différents sites sont calculés suivant la systématique établie par Herpin (4). A l'aide de ces valeurs, nous déterminons les moments

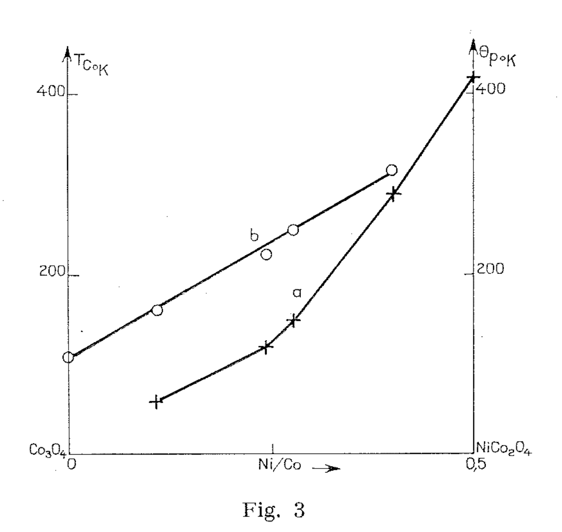


Fig. 3

Courbe *a* : Évolution de la température de Curie d'ordre;
» *b* : Évolution de la température de Curie asymptotique.

théoriques des échantillons dans les diverses structures envisagées. Seule la formulation $Co^{2+}_{1-x}Co^{3+}_{x}$ [$Ni^{2+}_{x}Co^{3+}_{2-x}$] O_4 permet un accord entre les moments théoriques et expérimentaux. Nous proposons donc une progression concomitante du rapport Ni/Co et du degré d'inversion de la structure spinelle (Co_3O_4 : $\lambda = 0 \rightarrow NiCo_2O_4$: $\lambda = 1$). L'évolution des températures de Curie d'ordre T_c et asymptotique θ_p, en fonction du rapport Ni/Co des échantillons, confirme cette hypothèse (*fig.* 3). En effet, les travaux de Loffler, Frohlich et Stiller (5) montrent que les valeurs de T_c et θ_p sont maximales lorsque les orbitales e_g en site B et t_{2g} en site A sont à demi-remplies. Ces conditions sont satisfaites pour la formulation Co^{3+} [$Ni^{2+}Co^{3+}$] O_4.

Le tableau rassemble les résultats obtenus sur les spinelles $Cu_{1-x}Co_{2+x}O_4$. Les valeurs des moments expérimentaux sont en bon accord avec celles des moments théoriques, calculés dans l'hypothèse de la structure proposée

TABLEAU

$\frac{Cu}{(Cu + Co)}$	Structure proposée	$\mu_{théorique}$ (μ_B)	$\mu_{expérimental}$ (μ_B)
0	$Co^{2+} [Co^{3+}_{2}] O_4$	4,4-5,2 (4)	4,9
0,05	$Cu^{2+}_{0,15}Co^{2+}_{0,85} [Co^{3+}_{2}] O_4$	4,2	4,1
0,1	$Cu^{2+}_{0,3} Co^{2+}_{0,7} [Co^{3+}_{2}] O_4$	3,9	3,8
0,2	$Cu^{2+}_{0,3}Co^{2+}_{0,4}Co^{3+}_{0,3} [Cu^{2+}_{0,3}Co^{3+}_{1,7}] O_4$	4,3	4,3

et en admettant une additivité simple des carrés des moments. Il semble donc que pour un taux de substitution τ inférieur à 0,3, les ions Cu^{2+} occupent préférentiellement les sites tétraédriques et se substituent ainsi aux ions Co^{2+}. Pour des valeurs de τ supérieures à 0,3 les ions Cu^{2+} remplacent les ions Co^{3+} en position octaédrique. Ces résultats concordent avec les travaux effectués par Delorme sur les composés $CuAl_2O_4$ et $CuMn_2O_4$ (6).

(*) Séance du 27 novembre 1972.
(1) Une partie du présent travail a été réalisée dans le cadre d'un contrat D. R. M. E.

(2) RICHARDSON et VERNON, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1153.
(3) KNOP, OSVALD et REIDKIG, *Canad. J. Chem.*, 46, n° 22, 1968, p. 3463.
(4) HERPIN, *Théorie du magnétisme*, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
(5) LOFFLER, FROHLICH et STILLER, *Géophys. J. Roy. Ast. Soc.*, 9, n° 5, 1965, p. 411.
(6) DELORME, *Bull. Soc. franç. Minér-Crist.*, 81, 1958, p. 19.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Lille, B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les chlorosulfates mixtes de gallium et de métal alcalin* $M_IGa(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na, K). *Préparations-Caractérisations de* $LiGa(SO_3Cl)_4$ *et* $NaGa(SO_3Cl)_4$. Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe**, **Michel Drache** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chlorosulfates mixtes de métal alcalin (lithium ou sodium) et de gallium, composés nouveaux de formules $M_IGa(SO_3Cl)_4$ ont été synthétisés. Leurs caractérisations ont été abordées, en particulier avec les études par spectrométrie infrarouge et diffractométrie X. La formation probable du sel de potassium laisse présumer de l'existence de la famille des chlorosulfates mixtes de gallium et de métal alcalin.

Dans un travail précédent [1] nous avions synthétisé et caractérisé les chlorosulfates mixtes $M_IAl(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na et K.) Il semblait intéressant de tenter la généralisation vers d'autres métaux, l'ensemble des composés pouvant constituer une famille de formule générale $M_IM_{IIIB}(SO_3Cl)_4$. Dans un premier temps nous nous sommes surtout attachés au cas M_{IIIB} = Ga.

Tirant parti des essais relatifs aux sels d'aluminium, nous avons suivi par conductimétrie dans le solvant SO_2 la réaction

$$M_IGaCl_4 + 4\,SO_3 \rightarrow M_IGa(SO_3Cl)_4. \qquad \text{(I)}$$

La formation de précipité stable observé pour $r > 1$ avec M_I = Li et pour $r > 2$ avec M_I = Na ou K (r désignant le rapport molaire SO_3 introduit/M_IGaCl_4) indique qu'une réaction a lieu. Les courbes conductimétriques $C = f(r)$ (*fig.*) mettent en évidence, dans les différents cas, un minimum de conductance pour $r = 4$ qui correspondrait à la formation des composés attendus. Celle-ci est certainement l'aboutissement de réactions successives marquées sur chaque courbe par des brisures ($r = 1$ pour Li, $r = 1$ et 2 pour Na et K) et la réaction (I) représente le schéma global de la synthèse.

Après filtration et élimination du solvant SO_2, les dosages des résidus présentent des rapports $M_I/SO_3/Cl/Ga$ voisins de 1/4/4/1 pour M_I = Li et Na et indiquent une bonne pureté des produits. Sur la base des résultats de dosages, diverses formulations sont possibles que ne permettent pas de trancher les méthodes analytiques.

Les spectres infrarouges de nos produits ont été étudiés dans la gamme 450-1500 cm^{-1} (tableau I). Ils permettent de retrouver avec quelques légers glissements la plupart des fréquences caractéristiques du groupement SO_3Cl [2] et montrent qu'il s'agit de chlorosulfates à l'exclusion de composés solvatés par SO_3. Ceci n'est cependant pas suffisant pour exclure la possibilité d'un mélange des chlorosulfates M_ISO_3Cl-$Ga(SO_3Cl)_3$, ce que permet de faire l'étude des diffractogrammes X.

TABLEAU I

Spectrogrammes infrarouges des chlorosulfates mixtes $M_IGa(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na) *reportés dans la gamme* 450-1500 cm^{-1}

(a)	(b)	(2)	(a)	(b)	(2)
–	515	ν_5 (E)	910-915	930	$\nu_2 + \nu_3$
560	550	–	950-955		
–	590	$\nu_4 - \nu_2$	1060	1060	ν_1 (A_1)
630 L	630 L	ν_2 (A_1)	1110 } L	1145 } L	2 ν_5
			1160 }	1185 }	
–	790	2 ν_3	1325	1325	2 ν_2
				1400	

(a) $LiGa(SO_3Cl)_4$; (b) $NaGa(SO_3Cl)_4$;

Les spectres X obtenus respectivement pour $LiGa(SO_3Cl)_4$ et $NaGa(SO_3Cl)_4$ (*d* et $I/I_0 > 5$ %, tableau II) n'ont aucun point commun avec ceux attendus pour les mélanges $Ga(SO_3Cl)_3$-M_ISO_3Cl (M_I = Li, Na) dont les spectres sont connus [(3), (4), (5)]. Ils attestent de la formation de composés nouveaux dont ils constituent une première caractérisation.

TABLEAU II

Diffractogrammes X des chlorosulfates mixtes $M_IGa(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na).

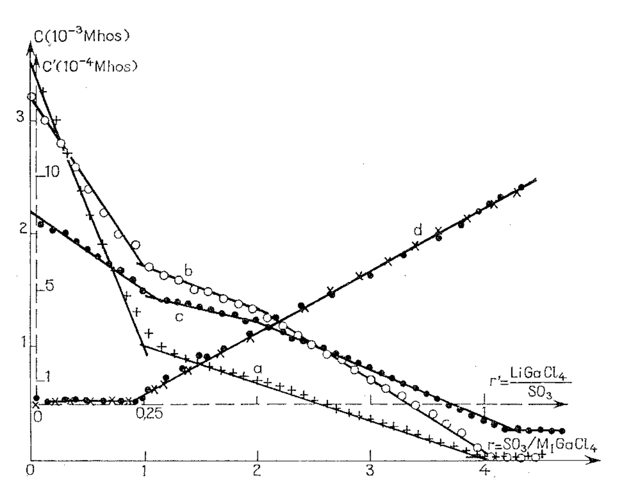
	d (Å)	I/I_0 (%)	*d* (Å)	I/I_0 (%)
$LiGa(SO_3Cl)_4$	9,40	100	1,90	7,5
	3,83	75	1,88	7,5
	3,14	12,5	1,77	7,5
	3,035	7,5	1,72	7,5
	2,52	7,5	1,71	10
	2,43	15	1,69	10
	2,35	15	1,57	10
	2,16	10	1,40	7,5
	2,06	15	1,35	15
	1,92	7,5	1,34	7,5
$NaGa(SO_3Cl)_4$	9,40	80	3,53	57,5
	8,04	22,5	3,42	50
	7,62	35	3,195	32,5
	5,24	20	2,82	12,5
	4,95	10	2,35	10
	4,525	12,5	1,875	20
	4,15	40	1,84	12,5
	3,80	100	–	–

Si l'ensemble des résultats, dosages, spectres infrarouges et spectres X indique la formation des chlorosulfates mixtes de métal alcalin et de gallium, il est intéressant de revenir sur le mécanisme de leurs synthèses.

Il nous faut dissocier le cas du sel de Li de ceux voisins de Na et K, comme le laisse penser l'allure générale des courbes *b* et *c* de la figure.

La brisure pour $r = 1$ sur la courbe *a* ne peut être attribuée à la formation du mélange $LiSO_3Cl$-$GaCl_3$, $LiSO_3Cl$ devant alors précipiter, ce qui est contraire à nos observations.

Si pour $1 < r < 4$, on sépare par filtration, le précipité et la phase soluble dans SO_2, ceux-ci correspondent respectivement à $LiGa(SO_3Cl)_4$ caractérisé par son spectre X et à un composé liquide de formule globale $LiGaCl_4$, 1 SO_3. L'existence de cette combinaison $LiGaCl_4$, 1 SO_3 qui ne peut être considérée comme un mélange des chlorures et des chlorosulfates simples correspondants permet d'avancer l'hypothèse d'une étape intermédiaire dans la synthèse de $LiGa(SO_3Cl)_4$:



Étude conductimétrique de la réaction $MGaCl_4 + SO_3$, dans SO_2.
Courbes : *a*, M = Li; *b*, M = Na; *c*, M = K; *d*, réaction $SO_3 + LiGaCl_4$.

(II) $$LiGaCl_4 + SO_3 \rightarrow [LiGaCl_4, 1\ SO_3]$$

suivie de

(III) $$[LiGaCl_4, 1\ SO_3] + 3\ SO_3 \rightarrow LiGa(SO_3Cl)_4.$$

Par contre, avec un excès de SO_3, la courbe conductimétrique *d* indique que $LiGa(SO_3Cl)_4$ se forme directement et que la transformation

$$LiGa(SO_3Cl)_4 \rightarrow [LiGaCl_4, 1\ SO_3]$$

semble exclue. La réaction de synthèse (I) transposée au cas du lithium correspond au schéma global lorsque l'on opère avec $LiGaCl_4$ en excès et au mécanisme effectif lorsqu'on est en excès de SO_3.

Avec M_I = Na, la précipitation se produit pour $2 < r < 4$ et par filtration, on recueille $NaGa(SO_3Cl)_4$. Après évaporation du solvant l'analyse de la phase soluble correspond à la formule $[NaGaCl_4, 2\ SO_3]$ et le composé

pâteux obtenu ne peut être assimilé à un mélange des chlorures et des chlorosulfates simples correspondants. Les brisures ($r = 1$ et 2, courbe b) suffisent pour montrer que la synthèse de $NaGa(SO_3Cl)_4$ dans SO_2 est, à partir de $NaGaCl_4$, le résultat d'un mécanisme complexe, la réaction (I) ne représentant que le schéma global. Par contre, à partir de SO_3, on observe comme dans le cas du lithium, la formation directe du chlorosulfate mixte $NaGa(SO_3Cl)_4$, la réaction (I) étant alors représentative du mécanisme. Le passage de $NaGa(SO_3Cl)_4$ aux termes moins riches en SO_3 semble exclu.

Les résultats relatifs au sel de potassium sont moins probants. L'allure générale de la courbe c, très voisine de celle de b indiquerait une similitude des phénomènes, mais la pureté de $KGa(SO_3Cl)_4$ obtenu est nettement moins bonne. Les dosages montrent en effet une dégradation du produit que nous évitons partiellement en introduisant SO_3 et $KGaCl_4$ dans les proportions stœchiométriques de la réaction (I) et en éliminant SO_2 sans filtration. Les rapports $K/SO_3/Cl/Ga$ sont alors voisins des valeurs attendues : 1/4/4/1. Le degré de pureté de $KGa(SO_3Cl)_4$ et son état cristallin, nettement moins favorable à l'étude par diffractométrie X, retardent sa caractérisation. Cependant les spectres obtenus à ce jour permettent dès à présent d'exclure un mélange KSO_3Cl-$Ga(SO_3Cl)_3$.

Comme conclusion nous retiendrons l'existence des chlorosulfates mixtes de métal alcalin (M_I = Li, Na et K) et de gallium. $LiGa(SO_3Cl)_4$ et $NaGa(SO_3Cl)_4$ ont été caractérisés par leurs spectres infrarouges et par leurs spectres de diffraction X. Leur synthèse à partir de M_IGaCl_4 et SO_3 se fait par étapes successives lorsqu'on opère avec un excès de chlorogallate et directement dans le cas inverse.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) B. VANDORPE et M. DRACHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2878-2882.
(2) Y. AUGER, P. LEGRAND, E. PUSKARIC, F. WALLART et S. NOËL, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 1351-1358.
(3) B. VANDORPE, M. DRACHE et B. DUBOIS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1076.
(4) Y. AUGER, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1970.
(5) E. PUSKARIC, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1969.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale III,
Bât. C 11, B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » contenant du thallium monovalent.* Note (*) de MM. **Jean Ravez, Jean Grannec, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Trois nouvelles phases contenant du thallium monovalent et de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » ont été isolées : $Sr_2TlNb_5O_{15}$, $BaCaTlNb_5O_{15}$ et $BaSrTlNb_5O_{15}$. Les données cristallographiques ont été précisées. Ces composés sont ferroélectriques. La forte polarisabilité de l'ion Tl^+ entraîne dans l'ensemble une élévation de la température de Curie par rapport aux matériaux homologues contenant des alcalins.

Au cours des dernières années l'attention s'est portée sur un ensemble de phases de formule $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba; C = Na, K) et de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » en raison de leurs applications en ferroélectricité et en optique non linéaire pour la génération en particulier de l'harmonique à 0,53 µ de la raie excitatrice 1,06 µ [([1]) à ([6])].

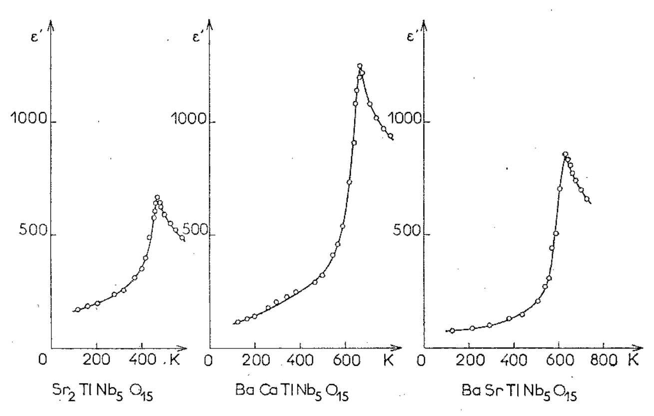
On sait que les composés contenant les ions Pb^{2+} ou Bi^{3+} et possédant des structures analogues comportent du fait de l'existence d'un doublet $6s^2$ polarisable des propriétés ferroélectriques intéressantes : polarisation spontanée et température de Curie élevées [([7]), ([8]), ([9])] : il nous a paru judicieux de préparer des composés homologues des précédents et contenant l'ion Tl^+ qui possède également un doublet $6s^2$ non engagé.

Nous nous sommes donc proposés de préparer des phases de formule $ABTlNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba). Les réactions étaient effectuées en tubes de platine scellés sous argon sec à partir de $TlNbO_3$ et des niobates alcalino-terreux à 1050°C. $TlNbO_3$ utilisé était obtenu à 550°C sous courant d'azote à partir de Nb_2O_5 et de Tl_2O_3. L'étude radiocristallographique a montré que nous n'avions pu obtenir que trois phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » : $Sr_2TlNb_5O_{15}$, $BaCaTlNb_5O_{15}$ et $BaSrTlNb_5O_{15}$. L'absence d'un plus grand nombre de composés peut s'expliquer par la grande taille de l'ion Tl^+ [$r_{Tl^+} = 1,76$ Å en coordinence 12 ([10])] et par la tendance à la dissociation avec départ de Tl_2O des composés oxygénés du thallium monovalent.

Les trois nouvelles phases ont été indexées dans le système quadratique avec les paramètres :

	a	*c*
$Sr_2TlNb_5O_{15}$	12,493 ± 0,006 Å	3,952 ± 0,003 Å
$BaCaTlNb_5O_{15}$	12,481 ± 0,005 Å	3,974 ± 0,003 Å
$BaSrTlNb_5O_{15}$	12,538 ± 0,006 Å	3,993 ± 0,003 Å

Une étude diélectrique a été réalisée par la méthode du pont de Schering Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées en tubes de platine scellés sous argon. Les électrodes sont assurées en incrustant des feuilles d'or de 5 μ sur les faces circulaires des pastilles.



Variations de la constante diélectrique réelle avec la température à la fréquence de 1 kHz.

La variation de la constante diélectrique réelle ε' en fonction de la température a montré l'apparition de maximums (*fig.*). L'existence de cycles d'hystérésis confirme que ces maximums correspondent à des transitions ferroélectrique → paraélectrique. Les températures de Curie sont les suivantes :

$$T_c\,(Sr_2TlNb_5O_{15}) = 468 \pm 8\ K,$$
$$T_c\,(BaCaTlNb_5O_{15}) = 673 \pm 10\ K,$$
$$T_c\,(BaSrTlNb_5O_{15}) = 633 \pm 10\ K.$$

Le tableau permet de comparer les températures de Curie de ces phases et de celles qui ne contiennent pas de thallium [6].

Nous constatons qu'à une exception près, celle de $Sr_2NaNb_5O_{15}$, la température de Curie augmente lorsque le thallium remplace l'élément alcalin dans les canaux du réseau. L'anomalie observée pour $Sr_2NaNb_5O_{15}$ n'est sans doute qu'apparente, elle s'explique vraisemblablement par la différence des sites occupés par Na^+ et Tl^+ : Na^+ est en position 2 (*a*), alors que Tl^+ occupe au moins partiellement les sites 4 (*c*).

Nous avions constaté précédemment que la taille des cations alcalins et alcalino-terreux jouait un rôle quant à la valeur de la température de Curie [6]. Dans le cas des composés du thallium monovalent ce n'est sans doute pas la taille de Tl^+ qui est prépondérante, mais sa structure électronique, autrement dit la présence d'un doublet 6 s^2 aisément polarisable : la phase $Sr_2RbNb_5O_{15}$ comporte en effet une température de Curie nettement inférieure à celle de $Sr_2TlNb_5O_{15}$ [$T_c\,(Sr_2RbNb_5O_{15}) = 412$ K)], bien que l'ion Rb^+ soit de taille comparable à celle de Tl^+ [10].

TABLEAU

$ABCNb_5O_{15}$	T_c (K)
$Sr_2NaNb_5O_{15}$	539 ± 10
$Sr_2KNb_5O_{15}$	437 ± 7
$Sr_2TlNb_5O_{15}$	468 ± 8
$BaCaNaNb_5O_{15}$	598 ± 10
$BaCaKNb_5O_{15}$	539 ± 10
$BaCaTlNb_5O_{15}$	673 ± 10
$BaSrNaNb_5O_{15}$	547 ± 7
$BaSrKNb_5O_{15}$	551 ± 15
$BaSrTlNb_5O_{15}$	633 ± 10

L'étude radiocristallographique des systèmes ANb_2O_6-$TlNbO_3$ a donc permis d'isoler trois nouvelles phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » : $Sr_2TlNb_5O_{15}$, $BaCaTlNb_5O_{15}$ et $BaSrTlNb_5O_{15}$, de caractère ferroélectrique. Le remplacement dans les phases de ce type d'un élément alcalin par le thallium élève la température de Curie, rôle que nous imputons à la structure électronique de l'ion Tl^+.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) B. A. SCOTT, E. A. GIESS et D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 107.
(2) L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN et W. A. BONNER, *I.E.E.E.J.Q.E.*, 10, 1968, p. 622.
(3) L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. H. GRODKIEWICZ et W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 63.
(4) E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE et A. SEGMULLER, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 1969, p. 276.
(5) J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH et L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.*, 12, 1968, p. 306.
(6) J. RAVEZ, J.-P. BUDIN et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 239.
(7) S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ et P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.*, 172, 1968, p. 551.
(8) E. C. SUBBARAO et G. SHIRANE, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1846.
(9) M. H. FRANCOMBE, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 131.
(10) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 925.

Service de Chimie Minérale Structurale,
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de* MgV_3O_8 β.

Note (*) de MM. **Michel Saux** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

MgV_3O_8 β cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres sont : $a = 10,293$ Å, $b = 8,530$ Å, $c = 7,744$ Å; $\beta = 119°30'$ et le groupe spatial C 2/*m*. La structure consiste en des feuillets plissés parallèles au plan ($\bar{2}$ 0 1) formés d'octaèdres (Mg, V) O_6 mettant en commun arêtes et sommets. Ces feuillets sont liés entre eux par des groupements $(V_2O_7)^{4-}$. Le facteur de reliabilité est R = 0,056.

Au cours de l'étude des systèmes MO-VO_2-V_2O_5, dans lequels l'élément M était le magnésium ou le zinc, J. Galy et M. Pouchard [(1), (2)] mettaient en évidence un type inédit de bronzes de vanadium de formule $M_{1+y}(V_3O_8)_2$. Les domaines d'existence des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ à 630°C correspondent respectivement à $0,88 \leq y \leq 1$ pour le magnésium et à $0,84 \leq y \leq 1$ pour le zinc.

Ces phases se transforment réversiblement à 660°C en une variété de haute température β, la variété de basse température étant appelée α. Des monocristaux des deux variétés de $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ ont été obtenues soit à partir d'un flux d'anhydride vanadique pour α soit par fusion pour β.

Récemment D. J. Lloyd et J. Galy ont déterminé la structure de la variété orthorhombique α sur un monocristal dont la composition correspondait à $y = 1$, donc à la formule ZnV_3O_8 ([3]).

La détermination de la structure de la variété β, effectuée sur un monocristal de composition MgV_3O_8, fait l'objet de cette Note.

Ainsi que l'ont signalé les auteurs antérieurs MgV_3O_8 β cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres $a = 10,293 \pm 0,009$ Å, $b = 8,530 \pm 0,008$ Å, $c = 7,744 \pm 0,008$ Å et $\beta = 119°30' \pm 30'$. Une seule règle d'existence $h\,k\,l : h + k = 2\,n$ conduit au groupe spatial C 2, C *m* ou C 2/*m*. La densité mesurée $d = 3,37 \pm 0,03$ implique quatre motifs MgV_3O_8 par maille ($d_x = 3,41$).

Un monocristal ayant la forme d'un parallélépipède de dimensions $0,02 \times 0,03 \times 0,02$ (mm) a été utilisé pour l'étude radiocristallographique.

Les intensités de 560 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3. La radiation utilisée provenait d'une anticathode de molybdène, la longeur d'onde λ MoK_α a été sélectionnée par un monochromateur de graphite. Les intensités des réflexions retenues satisfaisaient le test :

$$I_m - 2\sqrt{I_m} - (I_G + 2\sqrt{I_G} + I_D + 2\sqrt{I_D}) > 0,$$

I_m représentant l'intensité du pic, I_G et I_D celles du fond continu de part et d'autre de celui-ci.

Seules les corrections du facteur de Lorentz polarisation ont été effectuées. Les facteurs de diffusion des atomes d'oxygène, de vanadium et de magnésium sont tirés des Tables publiées par D. T. Cromer et J. T. Waber [4].

Les coordonnées approximatives des atomes de vanadium ont été obtenues à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle P (u, v, w). Les calculs ne se sont révélés satisfaisants que dans le cas du groupe spatial C $2/m$. Ce choix implique pour les sites cristallographiques la répartition suivante :

site 4 (i) → 2 vanadiums (V_1 et V_2);

site 8 (j) → 1/2 vanadium + 1/2 magnésium distribués statistiquement; soit au total 12 vanadiums et 4 magnésiums dans la maille.

Une carte de Fourier tridimensionnelle obtenue en faisant jouer aux atomes de vanadium le rôle d'atomes lourds a permis de localiser les positions des oxygènes [O_1 en 4 (g), O_2 et O_3 en 8 (j), O_4, O_5 et O_6 en 4 (i)].

Un affinement utilisant une méthode de moindres carrés permet d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à R = 0,056 pour les 560 réflexions mesurées. Les positions des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés au tableau.

TABLEAU

Position	Atomes	x	y	z	B (Å^2)
8 (j)....	Mg, V	0,1077 ± 0,0002	0,1804 ± 0,0002	0,2764 ± 0,0003	0,71 ± 0,03
4 (i)....	V_1	0,3777 ± 0,0002	0	0,2229 ± 0,0003	0,52 ± 0,03
4 (i)....	V_2	0,3168 ± 0,0002	1/2	0,2906 ± 0,0003	0,43 ± 0,03
4 (g).....	O_1	0	0,1947 ± 0,0010	0	2,40 ± 0,20
8 (j)....	O_2	0,4797 ± 0,0007	0,1598 ± 0,0008	0,3016 ± 0,0010	1,49 ± 0,11
8 (j)....	O_3	0,2774 ± 0,0007	0,3379 ± 0,0007	0,3812 ± 0,0010	9,06 ± 0,09
4 (i)....	O_4	0,1969 ± 0,0010	1/2	0,0408 ± 0,0010	2,20 ± 0,20
4 (i)....	O_5	0,4953 ± 0,0010	1/2	0,3154 ± 0,0010	1,21 ± 0,10
4 (i)....	O_6	0,2371 ± 0,0010	0	0,2855 ± 0,0010	1,23 ± 0,10

La projection de la structure sur le plan (0 1 0) est donnée à la figure 1.

V_1 et V_2 occupent le centre d'un tétraèdre oxygéné très légèrement déformé. Les distances moyennes V_1—O et V_2—O qui sont de 1,705 Å sont en bon accord avec les données antérieures. Les tétraèdres réunis par leur sommet forment un groupement (V_2O_7). Les atomes de magnésium et de vanadium qui se répartissent de manière désordonnée dans le site (Mg, V) se placent au centre d'octaèdres distordus dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène : les distances (Mg, V)—O varient de 1,86 à 2,35 Å.

MgV_3O_8 peut s'écrire formellement $MgV^{4+} V_2^{5+} O_8$. Il est raisonnable d'attribuer les sites tétraédriques au vanadium pentavalent, les groupements (V_2O_7) que comporte le réseau sont donc des groupements pyrovanadate $(V_2O_7)^{4-}$. Les cations Mg^{2+} et V^{4+} se répartissent statistiquement dans les sites octaédriques.

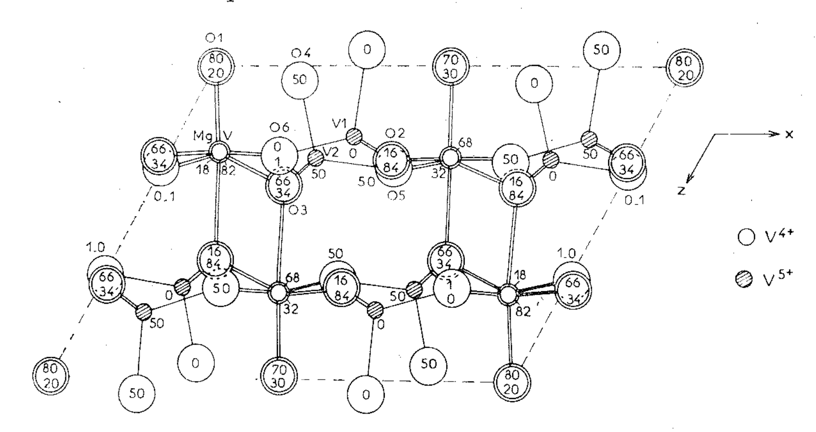


Fig. 1

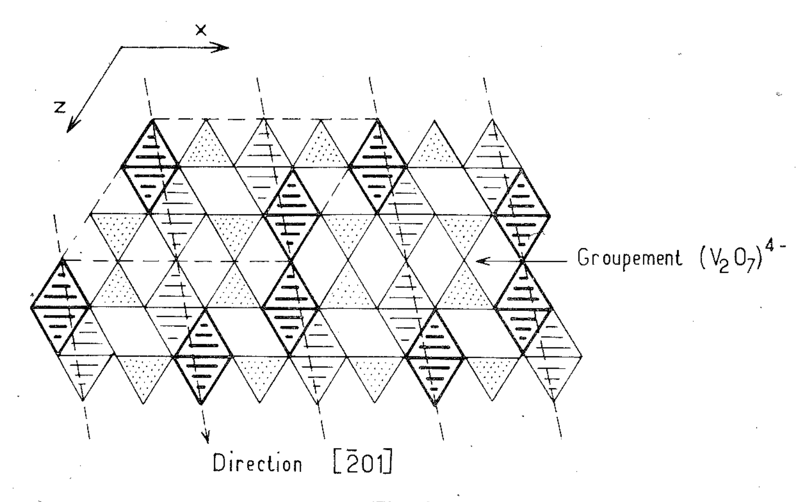


Fig. 2

Les octaèdres (Mg, V)—O_6 liés par des arêtes forment des chaînes ondulées parallèles à l'axe Oy; ces chaînes sont réunies entre elles grâce à des sommets communs. Elles forment ainsi des feuillets plissés parallèles au plan $(\bar{2}\,0\,1)$ (*fig.* 2). Entre ces feuillets nous trouvons des groupements $(V_2O_7)_n$ qui assurent ainsi la cohésion du réseau.

On pouvait prévoir un ordre entre ces cations, ordre qui apparaît du reste dans la structure de la variété basse température α, mais le calcul ne permet pas de retenir cette hypothèse.

L'élévation de température, de toute évidence, favorise l'apparition d'une variété plus désordonnée.

(*) Séance du 6 décembre 1972.
(1) J. GALY, *Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1966.
(2) J. GALY et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 261.
(3) D. J. LLOYD et J. GALY, *Cryst. St. Com.* (sous presse).
(4) D. T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille rhomboédrique de sulfates doubles d'étain IV* $M^{II}Sn(SO_4)_3$, (M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd). Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Couchot**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates doubles d'étain IV $M^{II}Sn(SO_4)_3$ sont isotypes et forment une famille rhomboédrique caractérisée par une valeur de l'angle α voisine de 55°.

Les sulfates doubles d'étain IV étudiés ont été signalés par Patel [1]. Nous avons préparé ces composés en utilisant un mode opératoire légèrement différent. Le sulfate stannique est d'abord obtenu en oxydant le chlorure stanneux dans l'acide sulfurique pur, chauffé à 150° (quantités utilisées : $SnCl_2$, 2 H_2O M/100; acide sulfurique : 40 ml). Après refroidis-

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $NiSn(SO_4)_3$

I/I_0	d_{obs}	*h k l*	d_{cal}
5.....	7,53	0 0 3	7,523
60.....	6,025	0 1 2	6,025
85.....	4,425	1 0 4	4,423
40.....	4,114	1 1 0	4,114
100.....	3,610	1 1 3	3,609
65.....	3,011	0 2 4	3,012
95.....	2,776	1 1 6	2,776
12.....	2,674	2 1 1	2,674
5.....	2,621	{ 0 1 8	2,623
		{ 1 2 2	2,619
25.....	2,430	2 1 4	2,430
5.....	2,390	0 2 7	2,391
30.....	2,374	3 0 0	2,375
2.....	2,313	1 2 5	2,313
15.....	2,265	3 0 3	2,265
6.....	2,212	2 0 8	2,212
8.....	2,151	1 0 10	2,152
12.....	2,140	1 1 9	2,141
4.....	2,067	2 1 7	2,067
7.....	2,058	2 2 0	2,057
10.....	2,008	3 0 6	2,008
2.....	1,984	2 2 3	1,984
1.....	1,970	{ 0 1 11	1,972
		{ 1 3 1	1,969
12.....	1,946	{ 1 2 8	1,948
		{ 3 1 2	1,946
15.....	1,906	0 2 10	1,907
4.....	1,880	0 0 12	1,881
12.....	1,865	1 3 4	1,865
20.....	1,805	2 2 6	1,805
6......	1,759	0 4 2	1,759
25......	1,729	2 1 10	1,730
20......	1,723	3 0 9	1,724
4......	1,686	{ 1 0 13	1,687
		{ 1 3 7	1,685
2......	1,631	{ 1 2 11	1,632
		{ 3 2 1	1,630
6......	1,618	{ 3 1 8	1,618
		{ 2 3 2	1,618
4......	1,589	2 2 9	1,590
10......	1,571	{ 0 1 14	1,572
		{ 3 2 4	1,570
12......	1,555	4 1 0	1,555
1......	1,537	2 3 5	1,537
2......	1,522	4 1 3	1,523
1......	1,506	{ 0 4 8	1,506
		{ 0 0 15	1,505
15......	1,486	1 3 10	1,487
6......	1,474	3 0 12	1,474
5......	1,469	2 0 14	1,469
5......	1,460	{ 2 1 13	1,459
		{ 3 2 7	1,458
12......	1,436	4 1 6	1,437
6......	1,413	{ 2 3 8	1,414
		{ 5 0 2	1,414
		{ 1 1 15	1,413
4......	1,399	4 0 10	1,398
10......	1,382	0 5 4	1,382
5......	1,370	3 3 0	1,371

TABLEAU II

	Maille hexagonale (Z = 6)				Maille rhomboédrique (Z = 2)		
	a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	V (Å³)	*l* (Å)	α	V (Å³)
$MgSn(SO_4)_3$	$8,27_9$	$22,60_0$	$2,73_0$	1341	$8,92_2$	55°17′	447
$MnSn(SO_4)_3$	$8,27_4$	$23,19_7$	$2,80_4$	1375	$9,08_9$	54 09	458
$CoSn(SO_4)_3$	$8,23_1$	$22,83_4$	$2,77_4$	1339	$8,97_3$	54 35	446
$NiSn(SO_4)_3$	$8,22_7$	$22,56_9$	$2,74_3$	1323	$8,89_7$	55 05	441
$ZnSn(SO_4)_3$	$8,26_2$	$22,68_4$	$2,74_6$	1341	$8,94_1$	55 03	447
$CdSn(SO_4)_3$	$8,29_6$	$23,67_5$	$2,85_4$	1411	$9,23_1$	53 24	470

sement, on ajoute le sulfate divalent (quantité utilisée M/100). La solution, soumise à une vive agitation, est ensuite portée rapidement à 250-270°C; le sel double commence à précipiter dès 230°C; en maintenant le chauffage pendant 2 h environ, le produit final paraît présenter une meilleure cristallinité. Le précipité est filtré sur verre fritté, lavé abondamment à l'alcool absolu puis à l'éther anhydre, enfin soigneusement séché sous vide à 250°C. Le rendement de la précipitation est supérieur à 80 %. Seuls sont colorés les composés du cobalt (rose violacé) et du nickel (jaune); les autres sont blancs. Tous sont très hygroscopiques et ils sont hydrolysés par l'eau.

L'analyse confirme la formule chimique $M^{II}Sn(SO_4)_3$, avec M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, proposés pour ces composés; par exemple :

$NiSn(SO_4)_3$, calculé %, SO_4 61,88; Ni 12,61; Sn 25,51; trouvé %, SO_4 62; Ni 12,5; Sn 25,5.

Les diffractogrammes de poudres montrent que ces sulfates doubles sont isotypes. En outre, ces diagrammes présentent une grande analogie avec ceux possédés par les sulfates anhydres des métaux trivalents, appartenant à la famille rhomboédrique du sulfate d'aluminium, de groupe spatial R $\bar{3}$ [(2), (3)] et ils paraissent devoir être rapprochés des phosphates rhomboédriques lacunaires $M^{IV}M^{V}(PO_4)_3$ (groupe spatial R $\bar{3}$ *c*) récemment décrits (4). Les pics de diffraction s'indexent sans ambiguïté dans le système hexagonal et la condition rhomboédrique $-h+k+l=3n$ se trouve toujours respectée. Le dépouillement du diffractogramme de poudre du composé $NiSn(SO_4)_3$ est donné, à titre d'exemple, dans le tableau I.

Les valeurs des paramètres des mailles, après affinement, son rassemblées dans le tableau II. Des mesures de densité dans le toluène, sur des échantillons comprimés sous vide à 5 t/cm², conduisent à envisager l'existence de deux groupements formulaires par maille rhomboédrique.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés ont été enregistrés dans la région où se situent les bandes de vibration de l'ion sulfate, entre 400 et 1300 cm^{-1}. Ils présentent une allure semblable qui vient confirmer

l'isotypie des sulfates doubles d'étain IV étudiés; les positions et les intensités des bandes d'absorption ainsi que leurs formes, varient très peu d'un cation divalent à un autre (tableau III).

TABLEAU III

ν (cm^{-1})

	ν_2			ν_4				
$MgSn(SO_4)_3$...	452 tf	488 tf	498 tf	602 mF	620 TF	640 ept	662 mF	683 mF
$MnSn(SO_4)_3$...	–	480 f	492 f	601 f	612 TF	619 ept	660 f	681 F
$CoSn(SO_4)_3$....	–	478 f	490 f	597 mF	612 TF	621 ept	653 mF	679 F
$NiSn(SO_4)_3$....	450 tf	–	–	599 mF	622 mF	637 ept	658 mF	677 mF
$ZnSn(SO_4)_3$...	–	480 f	490 f	599 F	613 F	622 ept	658 mF	678 mF
$CdSn(SO_4)_3$...	450 tf	475 f	489 f	603 f	612 TF	618 ept	660 tf	680 F
SO_4^{--} (Td).....	ν_2 (E) = 451 (R)			ν_4 (F_2) = 613 (I, R)				

	ν_1	ν_3				
$MgSn(SO_4)_3$...	≃1010 ept	≃1035 TF		≃1195 TF	≃1300 TF	1360 mF
$MnSn(SO_4)_3$...	1000 mF	≃1040 TF	1158 F	1196 TF	1273 TF	1331 mF
$CoSn(SO_4)_3$...	–	≃1030 TF		≃1175 TF	≃1275 TF	1340 mF
$NiSn(SO_4)_3$...	–	≃1030 TF		≃1178 TF	1270 TF	1380 f
$ZnSn(SO_4)_3$...	≃1000 ept	≃1030 TF	1153 F	1170 F	≃1280 TF	1348 f
$CdSn(SO_4)_3$...	992 mF	≃1030 TF	1150 F	1180 F	1260 TF	1320 f
SO_4^{--} (Td)....	ν_1 (A_1) = 981 (R)	ν_3 (F_2) = 1104 (I, R)				

tf : très faible; f : faible; mF : moyennement forte; TF : très forte; ept : épaulement; I : visible en infrarouge; R : visible en Raman.

Des travaux actuellement en cours dans nos laboratoires laissent prévoir que d'autres analogies paraissent exister entre les sulfates doubles anhydres des métaux trivalents rhomboédriques, et les sulfates doubles d'étain IV.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) S. R. PATEL, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 37 A, 1953, p. 38.
(2) P. A. KOKKOROS, *Mineral. Petrog. Mitt.* (*Tschermaks*) *Österr.*, 10, 1965, p. 45.
(3) A. ROUX et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1966.
(4) R. MASSE, A. DURIF, J.-C. GUITEL et I. TORDJMAN, *Bull. Soc. franç. Minér-Crist.*, 95, 1972, p. 47.

R. P. : *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon, Côte-d'Or;*

P. C. : *Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon, Doubs.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de défauts dans l'oxyde* WO_3 *lors de sa réduction partielle*. Note (*) de MM. **Jean Guenot**, **Louis Marty** et **Michel Figlarz**, présentée par M. Louis Néel.

Lorsque des particules de WO_3 sont soumises à une réduction limitée, par l'hydrogène, à basse température, on peut observer, par microdiffraction électronique la formation, d'une part de défauts planaires désordonnés rassemblant des lacunes d'oxygène, d'autre part de défauts de Wadsley. Le taux de réduction maximal atteint avant destruction de la structure — et obtention de β-W — correspond à l'oxyde $WO_{2,72}$ vers lequel le composé instable obtenu à basse température évolue par chauffage.

De nombreux travaux sont actuellement consacrés à la caractérisation de défauts de Wadsley dans les oxydes faiblement non stœchiométriques (oxydes de W, Mo, Ti et Nb) [(1), (2)].

La préparation des composés examinés a toujours lieu à des températures élevées (par réaction d'un mélange métal + oxyde stœchiométrique ou traitement de l'oxyde stœchiométrique sous vide). Dans ces conditions, il n'est pas possible d'aborder l'étude du mécanisme de formation de ces défauts, les structures intermédiaires éventuelles étant trop instables pour être durablement isolées.

Nous avons entrepris d'étudier le passage de l'oxyde WO_3 à un oxyde faiblement non stœchiométrique en le réduisant par l'hydrogène pur à basse température grâce à l'emploi d'un oxyde très divisé. Nous ferons état, dans la présente Note, des premiers résultats obtenus sur la réduction de WO_3.

L'oxyde WO_3 à l'état divisé est obtenu à partir de WO_3, 2 H_2O. Il est aisé de fabriquer des particules de WO_3, 2 H_2O à partir de tactosols (3). Elles se présentent comme des plaquettes quasi rectangulaires d'une surface de quelques micromètres carrés et d'une épaisseur de quelques centaines d'angströms. Leur texture est vraisemblablement lamellaire (4). Lorsqu'on soumet ces plaquettes à une déshydratation thermique dans l'air aux environs de 400°C, on obtient des particules de WO_3 (*fig.* 1) qui ont conservé l'habitus des plaquettes originelles (5). Sur ce matériau très divisé, nous avons pu réaliser une réduction progressive, à température relativement basse, tout en étudiant l'évolution structurale par diffraction des rayons X (sur un ensemble de particules) et par microdiffraction électronique (sur des particules isolées).

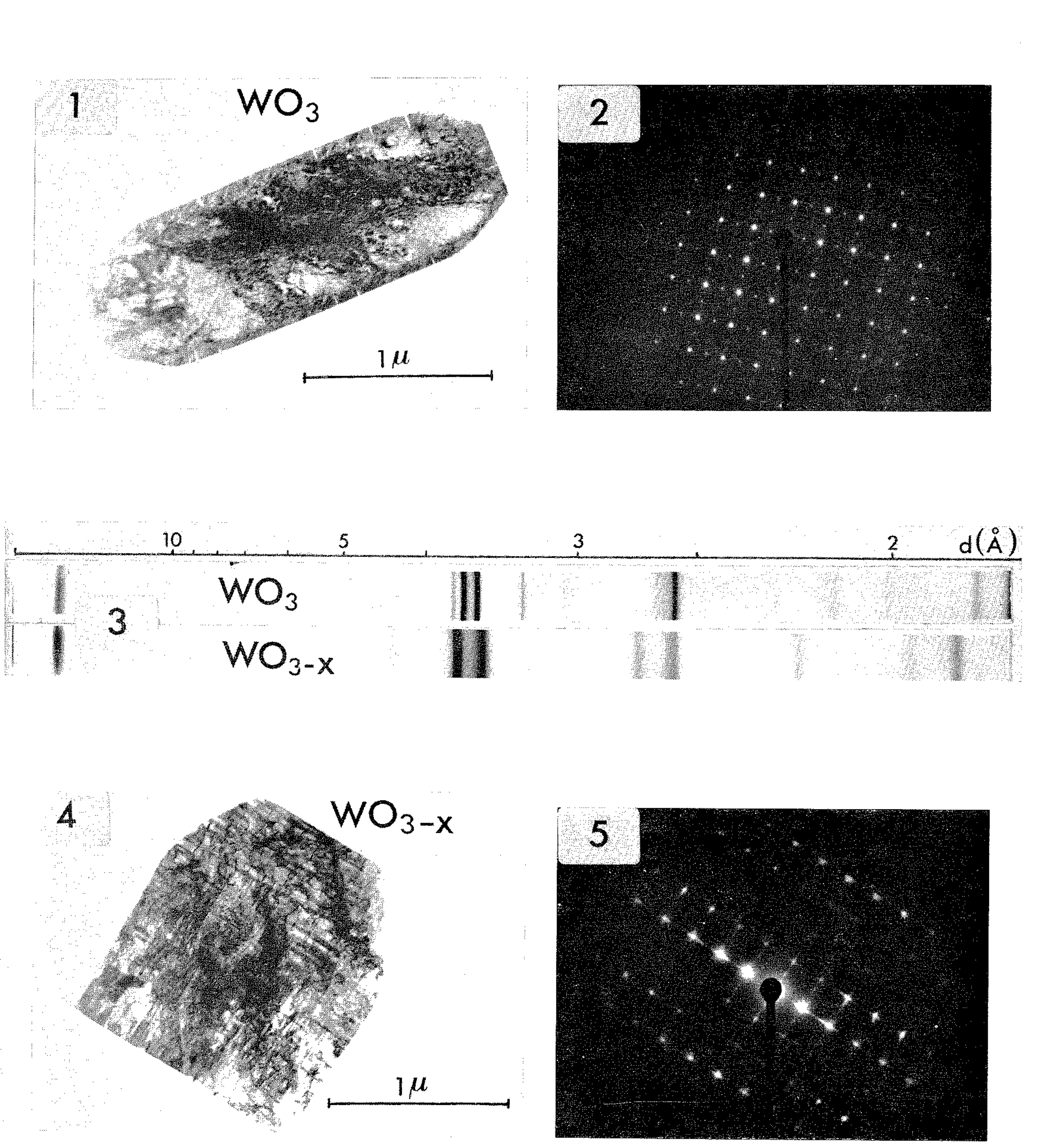
Pour effectuer la réduction, on dispose l'oxyde WO_3 pulvérulent en couche mince dans un four parcouru par un courant d'hydrogène et l'on fait varier la température par paliers, chaque palier étant maintenu jusqu'au moment où le diagramme de diffraction des rayons X en montre plus d'évolution en fonction du temps.

On observe alors jusqu'à une température de 370°C, une évolution progressive du diagramme de diffraction des rayons X. Au-delà de cette température, la réduction conduit directement au β-tungstène. Il se produit donc une évolution structurale continue jusqu'à un certain taux de réduction, la structure thermodynamiquement instable obtenue se détruisant, par une réduction plus complète, à la faveur d'une élévation de température.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (*fig.* 3) montrent que les états intermédiaires sont des états incomplètement organisés (raies larges); aucun des oxydes connus du tungstène ne présente un diagramme voisin de ceux que l'on observe. L'examen par microscopie électronique de particules isolées, au taux de réduction maximal, montre l'apparition de domaines mâclés à 90° (*fig.* 4). Le diagramme de microdiffraction électronique de la particule initiale, posée sur le plan (001) (*fig.* 2) a évolué et présente notamment les particularités suivantes (*fig.* 5) : apparition de lignes d'intensité diffuse continue dans les deux directions [100] et [010]; apparition de fines lignes d'intensité continue, en étoile autour de certains points, dans toutes les directions $\langle 210 \rangle_{cub}$ observables [6].

On peut donc conclure vraisemblement qu'apparaissent, au sein de la structure WO_3, des lacunes d'oxygène qui se rassemblent en plans parallèles et désordonnés formant des domaines dans deux directions perpendiculaires. Simultanément apparaissent des défauts de Wadsley dans les directions $\langle 210 \rangle_{cub}$.

Pour connaître le taux de non-stœchiométrie atteint, un échantillon de WO_{3-x}, au taux de réduction maximal avant le passage à β-W, a été chauffé à 800°C, pendant 36 h, dans un tube de silice scellé sous vide. Le diagramme de rayons X du produit obtenu est alors celui de $WO_{2,72}$ [7], ce qui nous montre que nous avions, avant chauffage, un composé à structure perturbée présentant une forte non-stœchiométrie. L'examen en microscopie et microdiffraction électroniques indique que l'évolution vers le composé $WO_{2,72}$, de structure ordonnée, n'est pas encore terminée. On observe des particules plates conservant une structure en domaines tandis que d'autres se présentent sous forme d'aiguilles. Les diagrammes de microdiffraction correspondants montrent que les particules plates ne présentent plus de traînées diffuses que dans une seule direction et que ces traînées se sont transformées, pour les particules en aiguille, en lignes de points à espacement irrégulier [direction [100]* de la structure $WO_{2,72}$, particule posée sur le plan (010)]. On observe donc la disparition des lacunes d'oxygène et des défauts de Wadsley avec formation de la structure $WO_{2,72}$, formées d'octaèdres WO_6 déformés échangeant des sommets ou des arêtes [8], cette structure n'étant pas encore parfaitement ordonnée. La structure ainsi obtenue est particulièrement stable, elle se forme également lorsqu'on soumet l'oxyde WO_3 à divers traitements réducteurs (bombardement électronique dans le microscope, chauffage sous vide, etc.).


1
WO3
1 μ
2
10
5
3
2
d(Å)
WO3
3
WO3-x
4
WO3-x
1 μ
5

La production, par réduction à basse température, de composés instables, suivie de leur chauffage, apparaît donc, dans le cas de WO_3, comme une méthode efficace d'étude des mécanismes de formation des structures d'oxydes non stœchiométriques.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) L. EYRING et M. O'KEEFFE, *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids*, North-Holland, 1970.

(2) R. J. D. TILLEY, *M. T. P. Intern. Rev. Sci., Inorg. Chem.*, série 1, 10 (L. E. J. Roberts, éd.), Butterworths, 1971, p. 279.

(3) H. ZOCHER et K. JACOBSON, *Kolloidchem. Beih.*, 28, 1929, p. 167; W. FEITKNECH, *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich*, 90, 1945, p. 161; J. H. L. WATSON, W. HELLER et W. WOJTOWICZ, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 997; K. FURUSAWA et S. HACHISU, *Sci. Light* (Tokyo), 15, 1966, p. 115.

(4) J. H. L. WATSON, *Electron Microsc.* (*5th Intern. Congr.*, Philadelphia, Academic Press, 1, 1962, n° G G-2).

(5) L. MARTY, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1972.

(6) $\langle 210 \rangle_{cub}$: indexation dans le système cubique ne tenant pas compte de la distorsion de la structure de WO_3 par rapport à celle de ReO_3.

(7) A. S. T. M., X-ray powder data file, fiche n° 5-0392.

(8) A. MAGNÉLI, *Arkiv Kemi*, 1, 1949, p. 223; *Nova Acta Regiæ Soc. Sci. Upsaliensis*, 14, 1950, p. 1.

L. M. et M. F. :
Laboratoire de Chimie des Solides Pulvérulents,
Université de Picardie,
33, rue Saint-Leu,
80039 *Amiens-Cedex,*
Somme;

J. G. :
Laboratoire de Chimie des Solides,
Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de tétrahydro*-5.6.7.8 *benzo*-(1) *thiéno*-[2.3-*d*] *pyrimidines*. Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **P. Touzot** et Mlle **R. M. Riquelme**, présentée par M. Georges Champetier.

La tétrahydro-5.6.7.8 benzo-(1) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine est synthétisée par déshalogénation indirecte. L'accès à ses dérivés de substitution sur le cycle pyrimidinique est décrit.

L'étude des conditions d'accès à la tétrahydro-5.6.7.8 benzo-(1) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine **1** et à ses dérivés a été abordée dans le cadre de travaux sur des hétérocycles tricycliques s'intercalant dans le DNA.

L'hétérocycle **1** est synthétisé par déshalogénation indirecte de la chloro-4 benzothiénopyrimidine **8** [1] qui est transformée en dérivé hydraziné **7** (R = $NHNH_2$, F 184°, éthanol). Par oxydation avec l'oxygène en milieu alcalin [2], on aboutit à la tétrahydrobenzothiénopyrimidine **1**, F 59° (isopropanol), spectre de RMN ($CDCl_3$), H_4 à $9{,}02.10^{-6}$, H_2 à $8{,}88.10^{-6}$, H_5, H_8 à $2{,}82.10^{-6}$ et H_6, H_7 à $1{,}92.10^{-6}$; monochlorhydrate, F 203° et monoidométhylate F 215°. La benzothiénopyrimidone **3** dont le sulfoxyde, F 255°, est obtenu par oxydation nitrique, se prête aux réactions de substitution électrophile sur l'azote lactamique avec le sulfate diméthylique (dérivé **4**, F 140°), le chlorure de benzyle (dérivé **2**, R = $CH_2C_6H_5$, F 90°), le bromure d'allyle (dérivé **2**, R = $CH_2CH = CH_2$, F 94°), l'acide monochloracétique (dérivé **2**, R = CH_2CO_2H, F 240°) et son ester éthylique (dérivé **2**, R = $CH_2CO_2C_2H_5$, F 92°). Les réactions d'addition sont également positives avec le formaldéhyde (dérivé **2**, R = CH_2OH, F 150°) et avec l'acrylonitrile (dérivé **2**, R = CH_2CH_2CN, F 168°).

Par suite de la tautomérie lactame-lactime du dérivé **3**, ces réactions pourraient conduire à des structures O-substituées. Cette hypothèse peut être éliminée grâce à l'étude des spectres infrarouges (présence constante de bandes CO vers 1660-1680 cm^{-1}) et de RMN : on relève un blindage important (voisin de 1.10^{-6}) du proton H_2 en comparant les structures à cycle pyrimidinique aromatique avec celles à cycle pyrimidone. Par ailleurs, l'existence d'une forme lactamique tautomère **5** pourrait provoquer des substitutions sur N 1. La substitution sur N 3 a été confirmée en prenant comme modèle la N-benzylbenzo thiénopyrimidone **2**, R = $CH_2C_6H_5$ dont la synthèse univoque a été faite par cyclisation du carbéthoxy-3 formamido-2 tétrahydrobenzothiophène, F 125°, avec la benzylamine en présence d'oxychlorure de phosphore.

Les substitutions nucléophiles effectuées sur les chlorobenzothiénopyrimidines **8** et **11** permettent d'introduire d'autres substituants sur le cycle pyrimidinique. Avec les alkoxydes de sodium, on aboutit aux éthers **6** (R = CH_3, F 45°; R = C_2H_5, F 109°; R = $CH_2CH{=}CH_2$, F $< 40°$)

tandis que le dérivé phénoxylé **6** (R = C_6H_5, F 129°) est obtenu avec le phénate de sodium dans le phénol. Avec l'ammoniac en solution méthalolique à 100° on obtient un mélange de dérivé méthoxylé **6**, R = CH_3 (60 %) et d'aminobenzothiénopyrimidine **9** (40 %), F > 260° (éthanol), spectre infrarouge ν (NH) = 1655,3120 et 3 370 cm^{-1}. La monoéthylamine à 100° en autoclave donne l'amine **7**, R = NHC_2H_5, F 148°, spectre infrarouge ν (NH) = 1580 et 3 390 cm^{-1}. On obtient de même par chauffage avec l'amine appropriée, la N-pipéridino-4 tétrahydrobenzothiénopyrimidine,

1 **2** **3** R=H **4** R=CH_3 **5**

6 OR **7** R **8** R=Cl **9** R=NH_2 **10** R, R_1 **11** R = R_1=Cl

12 X=CH **13** X=C–CH_3 **14** X=N **15** **16** SR **17** R=CH_3 **18** R=C_6H_5

F 106° et la N-morpholino-4 tétrahydrobenzothiénopyrimidine, F 128°. Le thiophénate de sodium dans le thiophénol donne le thioéther **18**, F 124° et le thioglycolate de méthyle sodé le thioester **16**, R = $CH_2CO_2CH_3$, F 98°.

Avec le dérivé dichloré **11**, les réactions peuvent être régiosélectives. Par chauffage au reflux pendant 8 h avec une solution éthanolique d'hydrazine, on obtient une dihydrazine **10**, R = R_1=$NHNH_2$, F 240°, spectre infrarouge ν (NH) = 1570, 3 320 et 3 460 cm^{-1}. Si la réaction est interrompue au bout de 30 mn, on isole la chloro-2 hydrazino-4 benzothiénopyrimidine **10**, R = Cl, R_1 = $NHNH_2$, F 220°, spectre infrarouge, ν (NH) = 1565 et 3 300 cm^{-1} dont la structure est établie par déshydrazination qui donne la chloro-2 tétrahydrobenzothiénopyrimidine **10**, R = Cl, R_1 = H, F 95°.

L'hydrazine **7** (R = $NHNH_2$) permet l'accolement d'un cycle supplémentaire à la pyrimidine : l'acide formique et l'acide acétique conduisent aux triazolotétrahydrobenzothiénopyrimidines **12**, F > 300° et **13**, F 178°, tandis que l'acide nitreux fournit la tétrazolotétrahydrobenzothiénopyrimidine **14**, F 138°.

La thione **15**, F 240° (éthanol) qui est obtenue par action de la thiourée sur le dérivé chloré **8** se prête à des réactions de substitution ou d'addition avec le sulfate diméthylique, dérivé **17**, F 102° (éther), le chlorure de benzyle, dérivé **16**, $R = CH_2C_6H_5$, F 82° (éthanol), l'acide monochloracétique, dérivé **16**, $R = CH_2CO_2H$, F 185° (acide acétique) et l'acrylonitrile, dérivé **16**, $R = CH_2CH_2CN$, F 158° (acétone).

La structure de ces dérivés S-substitués est établie par comparaison des spectres de RMN avec ceux des thioéthers **16** ($R = CH_2CO_2CH_3$) et **18** obtenus par synthèse univoque ainsi que celui de la thione **15**. La structure thiolactamique de celle-ci est évidente du fait de l'absence de bande SH en infrarouge et du blindage important du proton H_2 ($\Delta\delta = -0{,}40$ à $-0{,}65.10^{-6}$). Dans les thioéthers **16**, les δ de H_2 varient de $8{,}64$ à $8{,}73.10^{-6}$ alors que dans la thione **15**, $\delta(H_2) = 8{,}08.10^{-6}$.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) A. M. Chacko, Univ. Microfilms (Ann. Arbor., Mich.), Order n° 65-14230, *Dissert. Abstr.*, 26 (7), p. 3627.

(2) A. Albert et G. Catteral, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1533.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R.
des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubenard,*
14 000 *Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de dérivés du type* $C_6H_5COCH(NHR)C_6H_5$. Note (*) de M. **Joseph Armand**, Mme **Line Boulares** et M. **Pierre Souchay**, transmise par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique des α-aminocétones de formule $RCOCH_2N\langle$ a fait l'objet d'études en milieu aqueux [(1), (2)] et aprotique (3). En milieu aqueux, si le comportement des bases $RCOCH_2N\langle$ n'a pas été éclairci par suite de leur instabilité en milieu alcalin, il a été prouvé que la forme protonée à l'azote subissait l'hydrogénolyse de la liaison C—N :

$$RCOCH_2\overset{+}{N}H\langle + 2\,e^- \rightarrow HN\langle + RCOCH_2^- \left(\xrightarrow[k]{H^+} RCOCH_3\right).$$

En milieu aprotique (3) la rupture de la liaison C—N n'a plus lieu, l'attaque électronique se produisant sur le groupe carbonyle.

A la suite d'études antérieures [(4), (5)] sur la réduction électrochimique de monoimines, monohydrazones et monosemicarbazones d'α-dicétones nous avons été conduits à préciser la réduction électrochimique des α-aminocétones (I), (II), (III) et de l'α-cétosemicarbazide (IV) en milieu hydroorganique :

(I)	$C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$,	(II)	$C_6H_5COCH(NHC_6H_{11})C_6H_5$,
(III)	$C_6H_5COCH(NHC_6H_5)C_6H_5$,	(IV)	$C_6H_5COCH(NHNHCONH_2)C_6H_5$.

A. α-AMINOCÉTONES. — 1° *Résultats* : *a*. L'*amino*-2 *phényl*-2 *acétophénone* (I) présente dans la zone de pH où sa stabilité est suffisante (pH 1 à 8) une vague de 2 $\mathcal{F}$ (référence, benzile à pH 1 : 2 $\mathcal{F}$) de $E_{1/2}$ variant sensiblement linéairement avec le pH (tableau). Au-dessus de pH 4,5 elle est suivie d'une deuxième vague attribuée à la phényl-2 acétophénone $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ dont la hauteur est très inférieure à celle de ce composé polarographié dans les mêmes conditions.

Une électrolyse en solution diluée à pH 1,2 ($c = 10^{-3}$ M; E = — 0,95 V) fournit, après consommation d'environ 2 électrons par molécules, la phényl-2 acétophénone presque quantitativement comme le montrent le spectre ultraviolet et le polarogramme de la solution électrolysée; des électrolyses réalisées à pH 4,96 ($c = 10^{-3}$ M; E = — 1,25 V) et à pH 7,26 ($c = 10^{-3}$ M; E = — 1,25 V) fournissent le même résultat. Une électrolyse en solution plus concentrée (600 mg de $C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$, HCl dans 200 ml de solution; H_2SO_4 0,1 N; CH_3OH 50 %; E = — 0,90 V) a permis d'isoler la phényl-2 acétophénone (Rdt 75 %).

b. Le comportement de la *cyclohexylamino*-2 *phényl*-2 *acétophénone* (II) est analogue à celui de (I). (II) présente dans la zone de pH 1 à 8 une vague d'environ 2 $\mathcal{F}$, de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau) suivie d'une deuxième

vague, attribuée à $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, de hauteur nettement inférieure à celle du composé polarographié dans les mêmes conditions. Des électrolyses en solutions diluées ($c = 10^{-3}$ M) au niveau du premier palier fournissent, aussi bien à pH 1,5 (E = — 0,9 V) qu'à pH 7,54 (E = — 1,2 V) la phényl-2 acétophénone avec un rendement supérieur à 95 % comme le montrent le spectre ultraviolet et le polarogramme des solutions électrolysées. Des électrolyses en solutions plus concentrées [600 mg de (II) dans 200 ml de solution à 50 % en CH_3OH] ont permis d'isoler le phényl-2 acétophénone aussi bien à pH 1,5 (Rdt 75 %) qu'à pH 4,7 (Rdt 60 %).

TABLEAU

Potentiels de demi-vague des composés (I), (II), (III) *et* (IV)
($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH, 50 %)

pH	1,2	2,3	3,1	4,2	5,1	6,2	7,4
(I).........	—0,89	—0,94	—0,98	—1,02	—1,06	—1,12	—1,16
(II)........	—0,82	—0,87	—0,91	—0,96	—1,02	—1,11	—1,13
(III).......	—0,73	—0,83	—0,90	—1,01	—1,10	—1,20	—1,34
(IV).......	—0,76	—0,86	—0,93	—1,04	—1,12	—1,22	—1,33

c. Le comportement de l'*anilino*-2 *phényl*-2 *acétophénone* (III) varie avec le pH. Dans la zone de pH 1-8 il présente une vague d'environ 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant linéairement avec le pH (tableau). Les électrolyses en solution diluée ($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %) fournissent la phényl-2 acétophénone avec un rendement qui diminue lorsque le pH croît : il est supérieur à 95 % à pH 1,45 (E = — 0,90 V), voisin de 75 % à pH 5 (E = — 1,15) et d'environ 20 % à pH 7,3 (E = — 1,40 V). Une électrolyse en solution plus concentrée à pH 1,5 [300 mg de (III) dans 200 ml de solution à 50 % de méthanol] a permis d'isoler la phényl-2 acétophénone (Rdt 80 %). Une électrolyse à pH 7,70 [300 mg de (III) dans 200 ml de solution; CH_3OH 50 %; E = — 1,45 V] consomme environ 2 électrons par molécule; après filtration puis évaporation du méthanol on recueille 160 mg (Rdt 52 %) d'un solide blanc (F ∼ 102°C). L'analyse et les données spectrales montrent qu'il s'agit d'un mélange des isomères erythro et thréo en quantité équivalente, de l'α-aminoalcool $C_6H_5CHOHCH(NHC_6H_5)C_6H_5$. En particulier le spectre RMN (DMSO d_6 + D_2O) présente quatre doublets formant deux systèmes AB, la partie A et la partie B donnant chacune une intégration de un proton. Pour —C$\underline{H}$OH— on a $\nu_{A_1} = 4{,}93.10^{-6}$, $\nu_{A_2} = 4{,}78.10^{-6}$ et pour —C$\underline{H}$ (NHC_6H_5) — $\nu_{B_1} = 4{,}52.10^{-6}$, $\nu_{B_2} = 4{,}49.10^{-6}$; dans les deux cas, $J_{AB} = 6$ c/s.

2° *Discussion*. — On observe donc pour (I) et (II) dans la zone de pH étudiée et pour (III) en milieu acide l'hydrogénolyse de la liaison C—N; pour (III) l'attaque du carbonyle prédomine à pH > 6. La différence de basicité entre (III) et les composés (I) et (II) nous paraît expliquer les résultats observés.

Les pK_a de (I) et (II) sont respectivement 7,5 et 7,6; en admettant comme [1] que la forme protonée est plus réductible que la base on peut déduire qu'au moins jusqu'à pH 8 elle sera l'entité réduite à l'électrode. Par contre (III) étant nettement moins basique ($pK_a = 2,4$) on peut penser qu'au dessus de pH $\sim$ 4 la vitesse de combinaison du proton avec la base devient suffisamment faible pour que la base libre remplace progressivement la forme protonée à l'électrode; à pH < 8 la base libre est réduite par un processus biélectronique en alcool secondaire.

Donc, pour (I) et (II) dans la zone de pH 1 à 8 et pour (III) à pH $< \sim 4$ on observe uniquement le schéma A :

$$C_6H_5COCH(\overset{+}{N}H_2R)C_6H_5 + 2e^- + H^+ \rightarrow C_6H_5COCH_2C_6H_5 + NH_2R$$

tandis qu'au dessus de pH 4 environ, (III) est réduit également selon le schéma B :

$$C_6H_5COCH(NHR)C_6H_5 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow C_6H_5CHOHCH(NHR)C_6H_5.$$

Remarque. — Dans la zone de pH où la phényl-2 acétophénone est obtenue quantitativement par électrolyse en solution diluée, la deuxième vague des composés (I), (II) et (III), quand elle existe, a toujours une hauteur très inférieure à celle de $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ polarographié dans les mêmes conditions. Par analogie avec ce qui a été supposé [1] dans le cas des composés du type $C_6H_5COCH_2N\langle$ on peut penser que la hauteur de la deuxième vague dépend de la vitesse de formation de $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ à partir de l'ion $C_6H_5CO\bar{C}HC_6H_5$ qui serait le produit primaire de réduction de (I), (II), (III); cependant cette hypothèse nous paraît insuffisante pour expliquer que la hauteur de la deuxième vague (à pH 1,5 par exemple), aussi bien pour les dérivés (I), (II), (III) que pour d'autres dérivés du type $C_6H_5COCHXC_6H_5$ [X = halogène, CH_3COO, OCH_3, ... [6]] réductibles également en phényl-2 acétophénone, dépend de la nature du groupement X comme nous l'avons constaté, à moins d'admettre que la vitesse de formation de $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ à l'électrode soit fonction de la nature de X. Nous effectuons actuellement des études pour tenter d'expliquer les phénomènes observés.

B. Semicarbazide-2 phényl-2 acétophénone (IV). — Ce composé a fait l'objet d'une étude récente [7]. Selon les auteurs la vague polarographique de 2 $\mathcal{F}$ observées dans la zone de pH 1-8 correspond à la réduction du groupe C_6H_5CO- en alcool C_6H_5CHOH-. Cette conclusion s'appuie sur les résultats d'électrolyses en solution diluée et préparative : en particulier une électrolyse préparative à pH 5,9 (E = — 1,50 V) leur a permis d'isoler l'alcool sous forme d'un isomère pur caractérisé par un seul doublet pour C<u>H</u>OH en RMN (DMSO d_6 : $\delta = 5,19.10^{-6}$). (IV) ayant un pK de 1,4, donc légèrement inférieur à celui de (III), on pouvait s'attendre à un comportement voisin des deux composés à moins que le remplacement d'un groupe

amino par un groupe semi-carbazide ne modifie le comportement électrochimique; aussi avons-nous repris l'étude de (IV).

Dans la zone de pH 1-8 on observe comme ([7]) une vague de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau). Nous avons réalisé des électrolyses en solutions diluées à des potentiels tels que la phényl-2 acétophénone éventuellement formée ne soit pas réduite à son tour. A pH 1,5 ($c = 2.10^{-3}$ M; E = — 0,90 V), il y a consommation d'environ deux électrons par molécule; le polarogramme et le spectre ultraviolet de la solution montrent que l'on a obtenu $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ à peu près quantitativement. A pH 5,35 (E = — 1,2 V) le rendement en phényl-2 acétophénone est encore de 80 %; il tombe à environ 30 % à pH 5,9 (E = — 1,25 V). A pH 1,5 une électrolyse sur une solution plus concentrée (270 mg dans 200 ml de solution à 50 % de méthanol; E = — 0,9 V) a permis d'isoler la phényl-2 acétophénone (Rdt 65 %). Une électrolyse préparative à pH 5,9 dans des conditions voisines de celles de ([7]) [1 g de (IV) dans 200 ml de solution; éthanol, 50 %; tampon Mac Ilvaine; E = — 1,50 V] consomme 2,2 électrons par molécule. L'évaporation de l'éthanol fournit un solide blanc (V) qui après lavage à l'eau et séchage sur P_2O_5 pèse 450 mg (F $\sim$ 125); l'extraction du filtrat à l'éther fournit environ 100 mg d'un solide qui est un mélange de (V) et d'autres composés. L'analyse et le spectre RMN de (V) montrent qu'il s'agit d'un mélange des isomères érythro et thréo en quantité équivalente de l'alcool $C_6H_5CHOHCH(NHNHCONH_2)C_6H_5$; en particulier le spectre RMN de (V) (DMSO d_6 + D_2O) présente quatre doublets formant deux systèmes AB, la partie A et la partie B donnant chacune une intégration de un proton. Pour —C$\underline{H}$OH—, on a $\nu_{A_1} = 4{,}91.10^{-6}$, $\nu_{A_2} = 4{,}67.10^{-6}$ et pour —C$\underline{H}$ $(NHNHCONH_2)$—, $\nu_{B_1} = 3{,}99.10^{-6}$, $\nu_{B_2} = 3{,}98.10^{-6}$; on note $J_{A_1B_1} = 5$ c/s, $J_{A_2B_2} = 8{,}5$ c/s.

En résumé, le comportement de (IV) est analogue à celui de (III) : pour ces deux composés, bien qu'on n'obtienne qu'une seule vague dans la zone de pH 1-8 ,le mécanisme de réduction change progressivement lorsque le pH augmente. On passe en effet d'une façon continue du schéma A au schéma B probablement par suite de la diminution progressive à l'électrode de la proportion de molécule protonée à l'azote.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) P. Zuman et V. Horak, *Coll. Czech. Chem.*, 26, 1961, p. 176.
([2]) J.-M. Saveant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 493.
([3]) C. P. Andrieux et J.-M. Saveant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3281.
([4]) J. Armand, L. Boulares et J. Pinson, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 120.
([5]) J. Armand, L. Boulares, J. Pinson et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1918.
([6]) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1927.
([7]) J.-C. Dufresne, M. B. Fleury et D. Fleury, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2547.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de dihalogéno-méthylènes cyclobutanes. Mise en évidence d'une mobilité anormale dans le cas d'un halogène vinylique.* Note (*) de MM. **Henri Doupeux** et **Jacques Simonet**, transmise par M. Georges Champetier.

L'électroréduction de dibromo et de dichloro-méthylènes cyclobutanes conduit après passage de 2 F à un mélange de composés à halogènes vinyliques. La mobilité de l'halogène dans chacune de ces structures est discutée.

L'électroréduction à potentiel contrôlé sur cathode de mercure, mettant en jeu 2 F en milieu protique, a été réalisée sur des composés dihalogénés de structure suivante :

C_6H_5 C_6H_5 H X C_6H_5 C_6H_5 X H

X = Br [1]

X = Cl [2]

(I)

La substitution de l'halogène allylique conduit à l'obtention des isomères (II) et (III), dont l'étude RMN a permis de déterminer les pourcentages respectifs :

(II)	(III)
X = Br (35 %)	X = Br (65 %)
X = Cl (30 %)	X = Cl (70 %)

En plus de leur synthèse, l'intérêt de ces deux types de dérivés halogénés réside essentiellement dans leur comportement électrochimique à l'électrode :

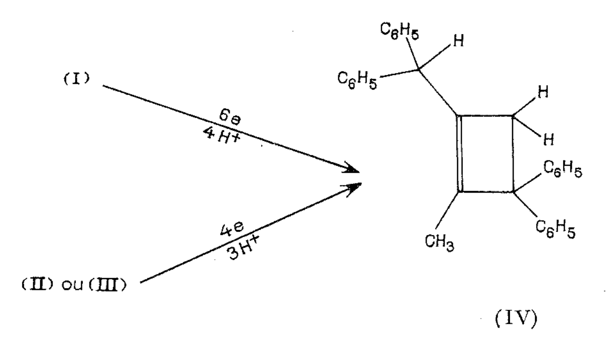
— Les composés (II) se réduisent selon deux vagues biélectroniques nettement séparées. Dans ce cas la mobilité de l'halogène (dont la substi-

tution correspond à la première vague) est voisine de celle attribuée [3] à un halogénure d'alcoyle.

— Par contre l'électroréduction des composés (III) met en évidence une seule vague tétraélectronique à potentiel très cathodique, ce qui traduit la difficulté de réduction de la liaison C—X résultat tout à fait comparable à ceux enregistrés dans le cas de dérivés halogénés de structure vinylique [3].

La mobilité de l'halogène X pour (II) peut être expliquée à la fois par l'encombrement important (distortion du système diénique), auquel s'ajoute l'effet inducteur des noyaux aromatiques.

Il faut également noter que la réduction à 6 F de (I) et à 4 F de (II) ou (III) conduit presque exclusivement au cyclobutène (IV), et ceci quelle que soit la nature du dérivé monohalogéné intermédiaire.



(IV)

Partie expérimentale :

Solvant : diméthylformamide.
Électrolyte support : $LiClO_4$ (0,1 M) ou Et_4NClO_4 (0,1 M).
Électrode de travail : mercure.
Électrode de référence : $Ag/AgCl/Cl^-$ (0,1 M).
Masse de substrat réduit : environ 2 g.

Réduction de (I)

	Électrolyte support	Potentiel d'électrolyse (V)	Nombre de faradays par molécule en milieu protique (phénol)
(I) X = Br.	Et_4NClO_4	—0,65	1,44
	Et_4NClO_4	—2,00	6,50
(I) X = Cl.	$LiClO_4$	—1,10	1,82
	Et_4NClO_4	—2,05	6,70

Réduction de (II) *et* (III)

	$E_{1/2}$ (vague 1)	$E_{1/2}$ (vague 2)
(II) X = Br.........	—0,78 V (2 F)	—1,78 V (2 F)
(II) X = Cl.........	—1,33 V (2 F)	—1,81 V (2 F)
(III) X = Br.........	—1,73 V (4 F)	–
(III) X = Cl.........	—1,80 V (4 F)	–

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) H. Doupeux et P. Martinet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 588.

(2) T. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 34, 1961, p. 139; P. D. Landor et S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 77.

(3) V. Stackelberg et W. Stacke, *Z. Electrochem.*, 53, 1949, p. 118.

Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire d'amides esters et amides cétoniques : effet de l'allongement et de la substitution de la chaîne méthylénique.* Note (*) de MM. **Robert Chiron**, **Pierre Maisonneuve** et **Yves Graff**, présentée par M. Henri Normant.

Une liaison hydrogène intramoléculaire a été mise en évidence chez les amides esters et amides cétoniques. Nous avons étudié l'effet de l'allongement de la chaîne et de sa substitution sur l'importance et l'énergie de cette liaison. Diverses corrélations peuvent être établies.

Amides cétoniques. — Après avoir étudié, par spectroscopie infrarouge, en fonction de la nature de R et R′, la liaison hydrogène intramoléculaire qui existe chez les amides cétoniques **1** *a* (spectre 1) entre le NH et le CO cétonique [1], nous avons examiné l'effet de la substitution et de l'allongement de la chaîne sur cette liaison.

$$R-C_6H_4-CO-CH_2-C(R'')(R''')-(CH_2)_n-CO-NH-C_6H_4-R'$$

1 *a* : $n=0$, $R''=R'''=H$		**3** : $n=2$, $R''=R'''=H$	
1 *b* : $n=0$, $R''=H$, $R'''=CH_3$		**4** : $n=3$, $R''=R'''=H$	
1 *c* : $n=0$, $R''=H$, $R'''=C_2H_5$		**5** : $n=4$, $R''=R'''=H$	
2 *a* : $n=1$, $R''=R'''=H$		**6** : $n=5$, $R''=R'''=H$	
2 *b* : $n=1$, $R''=H$, $R'''=CH_3$		**7** : $n=6$, $R''=R'''=H$	
2 *c* : $n=1$, $R''=R'''=CH_3$			

Les facteurs mesurés sont le rapport A des intensités des bandes NH libre et associée (rapport des transmittances), et la différence de fréquence $\Delta\nu$ entre ces deux bandes. A dépend de l'importance de l'association, et $\Delta\nu$ de son énergie. Pour une même série, A et $\Delta\nu$ varient selon les effets donneur ou accepteur de R et R′.

1. Série $n=0$: effet d'un substituant méthyle **1** *b* ou éthyle **1** *c*. — La présence d'un substituant $R'''=CH_3$ sur la chaîne favorise l'importance de l'association, sans influer sur son énergie (spectre 2). Par contre, un substituant $R'''=C_2H_5$ n'agit pas sur l'importance de cette association mais en diminue l'énergie, comme le montre le tableau I.

Tableau I

$R = R' = H$

	1 *a* $R'''=H$	**1** *b* $R'''=CH_3$	**1** *c* $R'''=C_2H_5$
A	2,06	1,47	1,98
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	75,8	77,6	68,3

$$A = \frac{I_{NH\ libre}}{I_{NH\ associée}}.$$

2. Série $n = 1$. — Le passage de la série $n = 0$ à 1 se traduit par une forte augmentation de l'énergie de la liaison, bien que cette liaison soit peu importante en l'absence de substituants : composés **2** *a* (spectre 3).

Effet d'un ou deux substituants méthyles. — La présence d'un substituant méthyle, composés **2** *b*, renforce cet effet et, de plus, augmente fortement l'importance de l'association (spectre 4). Avec deux substituants méthyle, composés **2** *c*, la forme libre n'existe pratiquement plus en raison de l'effet gem-diméthyle (spectres 5 et 6) (tableau II).

Tableau II

$R = R' = H$

	2 *a* $R'' = R''' = H$	**2** *b* $R'' = H, R''' = CH_3$	**2** *c* $R'' = R''' = CH_3$
A....................	2,82	1,36	0,32
$\Delta\nu$ (cm^{-1}).............	91,5	98,7	116,8

Sur les spectres de cette dernière série, une troisième bande apparaît vers 3 290 cm^{-1}, de plus en plus intense à mesure que $\Delta\nu$ augmente et que la bande NH associée se rapproche. Les travaux en cours sur la deutériation du NH indiquent qu'il pourrait s'agir d'une résonance de Fermi entre la bande NH associée et un harmonique ou une bande de combinaison de la région 1600-1800 cm^{-1}.

3. Séries $n = 2$ et 3 : composés **3** et **4**. — L'importance et l'énergie de l'association diminuent quand on passe de la série $n = 2$ (spectre 7), à la série $n = 3$ (spectre 8).

Le tableau III résume les résultats :

Tableau III

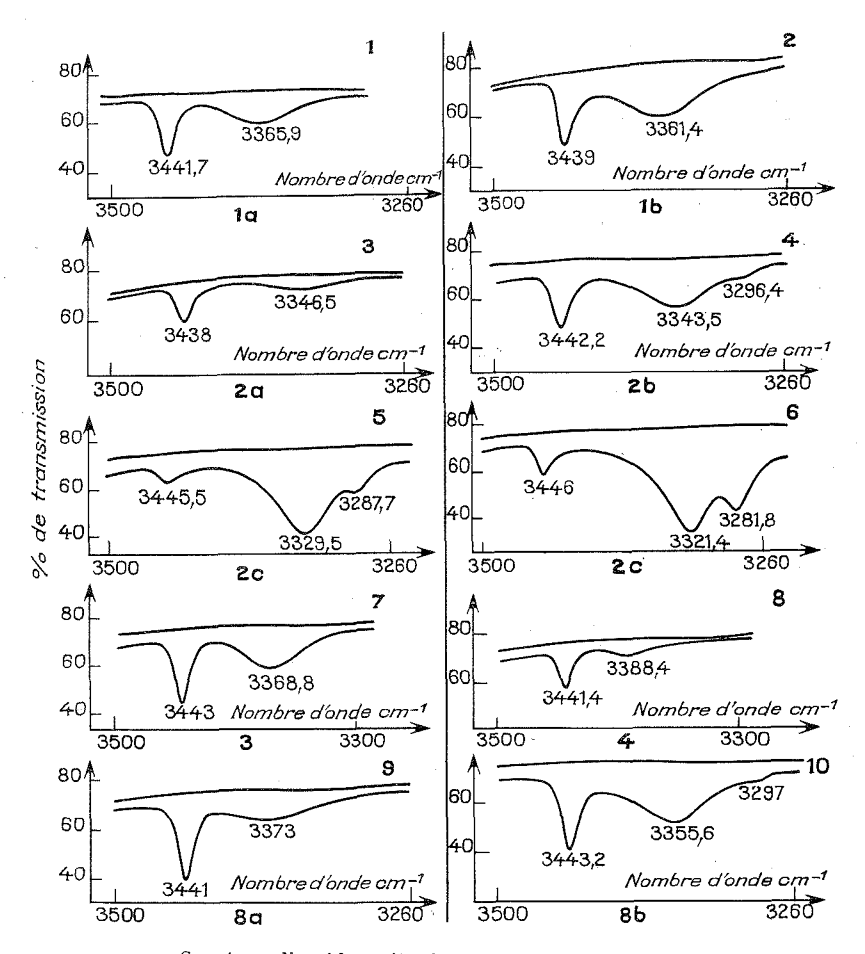
$R = R' = H$; $R'' = R''' = H$

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
A....................	2,06	2,82	1,74	2,64
$\Delta\nu$ (cm^{-1})............	75,8	91,5	74,2	53

Quand on passe des séries $n = 0$ à 3, la variation n'est donc pas régulière, et on peut faire le classement suivant :

importance de la liaison : $n = 2 > 0 > 3 > 1$;
énergie : $n = 1 > 2 \simeq 0 > 3$.

Pour les séries $n = 4$, 5 et 6, l'étude ne peut être effectuée en raison d'associations intermoléculaires tenaces.



Spectres d'amides cétoniques et d'amides esters.

Spectres enregistrés en solution dans CCl_4 sur un appareil « Beckmann » I. R. 18 A, en double faisceau et avec une seule cellule de 9,28 cm d'épaisseur. La concentration varie de 1 à 3.10^{-4} mole.l^{-1}.

Pour tous les composés étudiés, on a : R = R′ = H, sauf pour les spectres 5 (R = H, R′ = *p*-OCH_3) et 6 (R = H, R′ = *p*-Br).

Tous les spectres présentent une bande $\nu_{NH\,libre}$ vers 3 440 cm^{-1} et une bande $\nu_{NH\,associée}$ entre 3 390 et 3 320 cm^{-1}.

AMIDES ESTERS :

$$CH_3O—CO—CH_2—\overset{R'''}{\underset{R''}{C}}—(CH_2)_n—CO—NH—C_6H_4—R'$$

8 *a* : $n = 0$, R″ = R‴ = H; **8** *b* : $n = 1$, R″ = H, R‴ = CH_3.

La même étude a été entreprise avec les séries d'amides esters **8** *a* et **8** *b*. Dans tous les cas, l'énergie de l'association y est plus faible que chez

les amides cétoniques correspondants. Son importance est égale : composés **8** *a* (spectre 9), ou inférieure : composés **8** *b* (spectre 10).

Conclusions. — A l'intérieur de chaque série, on peut établir des relations entre A, $\Delta\nu$ et les constantes σ de Hammett des substituants R et R'. Par exemple, on a dans la série **1** *b* :

$A = -0,93\ \sigma_{R'} + 1,5$ avec $r = 0,9925$ pour 5 points (R = H) (R' variable)

et

$A = -0,032\ \Delta\nu + 4,02$ avec $r = 0,95$ pour 14 points (R et R' variables).

Des corrélations peuvent être aussi établies entre les différentes séries : elles permettent de prévoir, pour des substituants déterminés, et à partir de l'étude dans une série, l'énergie et l'importance de l'association dans une autre série.

Cette étude a nécessité la préparation de 68 produits nouveaux. Les amides cétoniques sont préparés par action d'amines primaires sur des lactones éthyléniques, des anhydrides ou des acides cétoniques, selon la méthode déjà décrite ([1]). Les amides esters s'obtiennent par action d'amines primaires sur les chlorures d'acides correspondants.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) R. Chiron, Y. Graff et R. Ramachandran, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3396.

Laboratoire de Chimie organique I,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de dérivés d'un nouvel hétérocycle : le benzofuro-(3.2-c) pyrazole.* Note (*) de MM. **Le Quoc Khanh** et **Bernard Laude**, présentée par M. Henri Normant.

Par addition de diverses diarylnitrilimines au benzofuranne, on obtient des dérivés du dihydro-3 *a*.8 *b* benzofuro-(3.2-*c*) pyrazole. La structure de ces composés est prouvée par méthode chimique. La double liaison du noyau furannique du benzofuranne se comporte comme un dipolarophile vis-à-vis des diarylnitrilimines dont le carbone attaque le carbone 2 situé en α de l'hétéroatome, ce qui semble contrôler l'orientation de la cycloaddition.

Dans le cadre d'un travail plus général concernant diverses pyrazolines, nous avons été amenés à faire réagir une diarylnitrilimine préparée *in situ* avec un excès de benzofuranne.

Dans un ballon de 100 cm^3 on place une solution de 1/100 de mole d'un chlorure d'hydrazonoyle **1** dans 50 cm^3 de benzène anhydre. On y ajoute 3/100 de mole de benzofuranne et 5 cm^3 de triéthylamine. On porte à l'ébullition à reflux pendant une douzaine d'heures, filtre à chaud le chlorure de triéthylammonium et chasse le benzène. Après avoir été repris par un mélange de diméthylformamide et d'éthanol, le produit réactionnel cristallise avec un rendement de l'ordre de 30 %. Nous n'avons pas réussi à isoler d'autres composés.

R—C₆H₄—C(Cl)=N—NH—Ph **1**

↓ Et_3N

(A) R—C₆H₄—C≡N⊕—N⊖—Ph ⟷ R—C₆H₄—C⊖=N⊕=N—Ph (B)

(C) R—C₆H₄—C⊕=N—N⊖—Ph ⟷ R—C₆H₄—C⊖=N—N⊕—Ph (D)

↓ + benzofuranne

2

Produits **2** :

R = H (F 196°C); R = CH_3 (F 222°C); R = OCH_3 (F 193°C);
R = Cl (F 216°C); R = NO_2 (F 254°C).

La triéthylamine libère la diarylnitrilimine. Selon Huisgen et coll. ([1]), les nitrilimines sont des dipôles-1.3 dont les formules limites fondamentales sont représentées par (A) et (B) (stabilisation en octet). Mais ces auteurs écrivent également d'autres formes limites telles que (C) et (D) par exemple, et bien qu'il ne soit pas possible de fixer la position d'un centre électropositif ou négatif dans la nitrilimine, ils font remarquer que (C) peut servir comme représentation de la réactivité des diarylnitrilimines.

On sait que le carbone-2 du benzofuranne est le plus sensible aux attaques électrophiles et il est raisonnable de penser que le produit d'addition aura la structure d'une benzofuro-(3.2-*c*) pyrazoline portant un reste phényle en 1 et un groupe aryle en 3 puisque l'on part d'une phénylarylnitrilimine de structure connue.

Cette réaction se fait toujours selon un processus concerté à plusieurs centres ([2]) et l'isomère obtenu est l'isomère *cis* (spectre RMN : $J_{3a,8b} = 9$ c/s).

Les examens en spectroscopies ultraviolette, infrarouge et RMN sont compatibles avec cette structure, mais nous l'avons démontrée avec certitude par voie chimique.

Produits **3** :

R = F (F 166°C); R = CH_3 (F 158°C); R = OCH_3 (F 184°C);
R = Cl (F 193°C); R = NO_2 (F 211°C).

Les composés **2** soumis à l'action de l'acide acétique à reflux pendant 1 h donnent quantitativement après dilution, filtration et cristallisation des produits **3**, qui se sont révélés être des dérivés du triphényl-1.3.5 pyrazole. Nous pensons proposer une interprétation valable du phénomène en faisant appel comme Caramella ([3]) dans le cas de furopyrazolines

à une coupure du cycle furannique accompagnée de la formation d'une double liaison entre les carbones 4 et 5 du pyrazole.

La structure des composés **3** a été établie sans ambiguïté par les méthodes suivantes.

On prépare tout d'abord un diaroylméthane selon la méthode de T. S. Wheler et coll. [4]. On traite l'orthohydroxyacétophénone par un chlorure d'aroyle et l'orthoaroyloxyacétophénone obtenue est alors soumise à l'action de la potasse en milieu pyridinique. On isole ainsi divers diaroylméthanes **4**. Ces derniers réagissent avec la phénylhydrazine pour donner les pyrazoles **3** qui sont identiques à ceux préparés précédemment à partir de **2**.

Cependant d'après Kost et Grandberg [5] la réaction du diaroylméthane **4** peut conduire aux deux isomères **3** et **3'**.

Aussi avons-nous confirmé la structure **3** en préparant d'abord différentes triaryl-1.3.5 pyrazoline **6**. A partir d'une acétophénone para-

substituée et d'orthométhoxybenzaldéhyde, on obtient les chalcones **5**. Ces dernières, soumises à l'action de la phénylhydrazine, conduisent aux pyrazolines **6**. Par action du tétracétate de plomb sur ces composés **6**, on obtient les pyrazoles **7** qui sont les dérivés méthylés de **3**. Ces pyrazoles **3** peuvent être méthylés par le sulfate de méthyle en milieu alcalin hydroalcoolique. On obtient bien les composés **7**.

L'ensemble de ces résultats montre que la double liaison du noyau furannique du benzofuranne se comporte comme dipolarophile vis-à-vis des nitrilimines. Bien qu'il soit difficile de fixer la position d'un centre électronégatif ou positif dans la nitrilimine, on peut dire en faisant appel à la formule limite (C) que le carbone électrophile attaque le carbone 2 du benzofuranne. Ce carbone situé en α de l'hétéroatome étant habituellement le siège des attaques électrophiles, on peut penser que ceci contrôle l'orientation de la cycloaddition.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich et H. Knupfer, *Tetrahedron*, 17, 1962, p. 3.

(2) A. Jotterand, *Thèse Sc. Chim.*, n° 1549, présentée à l'Université de Genève, 1971, p. 85.

(3) P. Caramella, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 743.

(4) T. S. Wheler et coll., *Organic Syntheses*, coll. vol. 4, 1963, p. 478.

(5) A. N. Kost et J. I. Grandberg, *Progress in Pyrazole Chemistry, Advances in Heterocyclic Chemistry*, 6, 1966, Academic Press, New-York and London, p. 364.

Laboratoire de Chimie organique,
1er *cycle,*
Université de Besançon,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon-Cedex,*
Doubs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sens de la cycloaddition du diazométhane sur des cinnamates de méthyle diversements substitués.* Note (*) de MM. **Jean Bastide, Nagui El Ghandour, Olivier Henri-Rousseau** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

Le diazométhane est additionné sur des cinnamates de méthyle diversement substitués, soit sur le noyau phényle, soit sur la double liaison. Les trois nitrocinnamates de méthyle et le β-méthylcinnamate de méthyle donnent deux sens d'addition, alors que les esters cinnamiques α-méthylés donnent un seul sens d'addition.

K. von Auwers ([1]) a énoncé une règle empirique concernant l'obtention de pyrazolines par addition de diazométhane sur les esters α, β-insaturés : « Chez un ester de la forme $R-CH=CH-CO_2R'$, seul l'atome de carbone en α de la fonction ester se lie à l'atome d'azote, que R soit aryle ou alkyle. Chez un ester de la forme $R-C\equiv C-CO_2R'$, la règle est valable dans le cas où R est alkyle tandis que, lorsque R est aryle, l'addition de l'atome d'azote peut se produire sur les deux atomes de carbone acétyléniques ».

Dans le cas des triples liaisons, la règle a été vérifiée quand R est aryle ([2]); par contre lorsque R est alkyle la règle a été partiellement infirmée ([3]). Dans le cas des doubles liaisons, lorsque R est alkyle, la littérature ([4]) décrit de nombreuses réactions qui sont en accord avec cette règle; par contre dans le cas où R est aryle peu de réactions sont connues : elles vérifient la règle de von Auwers. C'est pourquoi, dans ce dernier cas, il nous a paru intéressant d'approfondir cette étude sur d'autres exemples : esters cinnamiques substitués sur le noyau aromatique et esters cinnamiques substitués sur la double liaison éthylénique.

1. Addition du diazométhane sur des esters cinnamiques diversement substitués sur le noyau phényle. — Les résultats sont portés dans le tableau I.

Nous avons repris la réaction sur le cinnamate de méthyle et observé les mêmes résultats que ceux de von Auwers ([5]). Les pyrazolines-2 (II *a*), (III *a*) et (IV *a*) ont été identifiées par analyse centésimale, spectroscopie infrarouge (bande de vibration NH à 3 400 cm^{-1}) et de RMN (système ABX pour les protons de l'hétérocycle); (III *a*) aromatisé par bromation et débromhydration, conduit au *p*-méthoxyphényl-4 méthoxycarbonyl-3-5 pyrazole, composé connu ([2]) (absorptions ultraviolettes caractéristiques à 280 et 247 nm, log ε = 4,15 et 3,90). (II *a*) a été aromatisé de la même manière, et le pyrazole obtenu présente cette même absorption caractéristique (271 et 242 nm, log ε = 3,53 et 3,59). Enfin (IV *a*) présente un spectre ultraviolet absorbant à 255 nm (log ε = 4,18) et 295 nm (log ε = 4,09) qui correspond à la superposition des absorptions des systèmes conjugués $-NH-N=C-CO_2R$ (λ = 292,5 nm ; log ε = 3,67) et $(CH_3)_2N-C_6H_5$ (λ = 251 nm, log ε = 4,10). Une pyrazoline de type *b*

ne présenterait pas d'absorption à 255 nm. D'autre part (II *a*), (III *a*) et (IV *a*) ont une bande d'absorption infrarouge à 1680 cm^{-1} (nujol) caractéristique d'un ester conjugué [7].

TABLEAU I

$$Y—C_6H_4—CH{=}CH—CO_2CH_3 + CH_2N_2\ (*) \rightarrow$$

Y—C_6H_4 — pyrazoline (N—R) — CO_2CH_3 (*a*)

+ Y—C_6H_4 — pyrazoline (N—R) — CO_2CH_3 (*b*)

N°	Y	R	% (*a*)	% (*b*)	Solvants
(I).......	H—	H—	100	0	$CHCl_3$
(II)......	*p*-Cl	H—	100	0	Éther
(III).....	*p*-CH_3O—	H—	100	0	»
(IV)......	*p*-$(CH_3)_2N$—	H—	100	0	»
(V)......	*p*-NO_2—	H—, CH_3—	75	25	$CHCl_3$
(VI)......	*m*-NO_2—	H—, CH_3—	65	35	»
(VII).....	*o*-NO_2—	H—, CH_3—	80	20	»

(*) La durée de la réaction est de l'ordre de 1 h à la température ambiante.

L'addition du diazométhane sur (V), (VI) et (VII) conduit à des mélanges de pyrazolines qui ont été étudiés dans un mémoire antérieur [7] : on obtient des composés correspondant aux deux sens d'addition possibles du dipôle; ces pyrazolines sont par ailleurs partiellement méthylées sur l'azote en 1 (action secondaire du diazométhane).

3. ADDITION DU DIAZOMÉTHANE SUR DES α-MÉTHYLCINNAMATES DE MÉTHYLE. — Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II.

TABLEAU II

$$Y—C_6H_4—CH{=}C(CH_3)—CO_2CH_3 + CH_2N_2\ (*) \rightarrow$$

Y—C_6H_4 — pyrazoline (N=N) — CH_3, CO_2CH_3 (*a*)

N°........	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)
Y........	H—	*p*-CH_3O—	*p*-NO_2	*m*-NO_2—	*o*-NO_2—

(*) Les réactions ont été effectuées dans l'éther à la température ambiante; leur durée est de l'ordre de 24 h.

Comme von Auwers ([5]), nous avons pu mettre en évidence la formation d'une seule pyrazoline à partir de (VIII). De même pour (IX), (X), (XI), et (XII) nous avons chaque fois observé la formation d'une pyrazoline unique de structure Δ-1 ainsi que cela est montré par les spectres infrarouges (absence de vibration NH à 3 400 cm^{-1}, bande de vibration C=O non conjuguée à 1720 cm^{-1}) et de RMN (système ABX pour les protons de l'hétérocycle). Les seules pyrazolines compatibles avec ces résultats expérimentaux sont les pyrazolines de structure (*a*).

3. Addition du diazométhane sur le β-méthylcinnamate de méthyle. — Cette action nous a menés au mélange des deux isomères d'addition dans des proportions voisines.

$$C_6H_5—C(CH_3)=CH—CO_2CH_3 + CH_2N_2 \rightarrow$$

(*a*) pyrazoline : C_6H_5 et CH_3 sur le même carbone, NH, N=C–CO_2CH_3

(*b*) + pyrazoline : C_6H_5 et CH_3 sur le carbone lié à N=N, CO_2CH_3 sur le carbone voisin

Nous les avons identifiés ainsi : dans le spectre infrarouge de (XIII *b*) que nous avons isolé, la bande NH est absente et la bande C=O est non conjuguée (1720 cm^{-1}); en RMN les protons du cycle pyrazoline de (XIII *b*) absorbent sous forme d'un système ABX incompatible avec la forme (*a*). Le mélange des deux isomères a été enrichi en (XIII *a*); on observe alors en ultraviolet une absorption caractéristique à 295 nm ($\log \varepsilon = 4$), en RMN un système du type AB, et en infrarouge une bande de vibration C=O conjuguée (1680 cm^{-1} dans le nujol).

4. Conclusion. — Les esters nitrocinnamiques ainsi que le β-méthylcinnamate de méthyle donnent deux pyrazolines isomères par action du diazométhane; par contre les esters cinnamiques α-méthylés donnent un seul isomère dont la structure est conforme à l'application de la règle d'Auwers.

Cette règle peut s'interpréter en considérant les polarisations du dipôle et du dipolarophile. C'est ainsi que l'on pourrait expliquer l'apparition d'un double sens d'addition du diazométhane, lorsqu'on passe du cinnamate aux nitrocinnamates de méthyle, par une diminution de la polarisation de la double liaison chez ces derniers, attribuable à l'effet attracteur du groupement nitro.

Toutefois le calcul des charges des carbones éthyléniques, que nous avons fait sur les cinnamates de méthyle en utilisant la méthode de Huckel, nous a conduits à une polarisation identiques de ces carbones pour les composés (I): (III), (V), (VI) et (VII).

Par contre nous avons constaté une variation importante des coefficients atomiques des orbitales moléculaires frontières lorsqu'on passe de (I) et (III) à (V), (VI) et (VII). Ceci nous conduit à expliquer l'orientation de la cycloaddition du diazométhane par une interaction entre les orbitales frontières des dipoles et des dipolarophiles (8).

Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de M. Robert Badon.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) K. von Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1205.
(2) J. Bastide et J. Lematre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3543.
(3) L. Aspart-Pascot et J. Bastide, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1772.
(4) *Pyrazoles, pyrazolines, pyrazolidines, indazoles and condensed rings*, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, 1967.
(5) K. von Auwers et E. Cauer, *Ann.*, 470, 1929, p. 279.
(6) N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, et J. Soulier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2817.
(7) J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau et J. Soulier, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1057.
(8) J. Bastide, N. El Ghandour et D. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4225.

Laboratoire de Synthèse organique,
Laboratoire de Chimie organique,
Centre Universitaire,
avenue de Villeneuve,
66000 *Perpignan.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'emploi des coefficients d'accommodation thermique d'un gaz rare pour suivre l'adsorption d'un gaz actif sur un métal : cas de l'azote et de l'oxygène sur le tungstène.* Note (*) de MM. **Jean Lepage** et **Daniel Paulmier**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

Le coefficient d'accommodation thermique d'un gaz rare sur un métal est très sensible à l'état de contamination de la surface. On conçoit que la mesure du coefficient d'accommodation permette de suivre de façon continue et non destructive l'adsorption d'un gaz actif sur un métal nu ou le déplacement d'un gaz adsorbé d'un type de sites à un autre. Ceci nous a conduits à préciser dans un premier temps certains aspects de la coadsorption de l'azote et de l'oxygène sur le tungstène.

T. W. Hickmott et G. Ehrlich (1) ont montré que l'azote se fixe sur le tungstène à température ambiante dans deux états :

— un état moléculaire α avec une énergie de liaison de 20 kcal/mole environ;

— un état atomique β auquel correspond une énergie de liaison voisine de 80 kcal/mole.

Les populations maximales de ces états sont respectivement de l'ordre de 10^{13} et 2.10^{14} mol/cm^2.

Cependant, divers auteurs [(2), (3)] ont suggéré que l'oxygène en présence d'une surface de tungstène recouverte d'azote entraînait un déplacement vers les basses températures du maximum de désorption de l'état β de l'azote.

Nous avons utilisé un filament de tungstène situé dans une cellule en verre évacuée jusqu'à une pression de 10^{-9} Torr. Les courbes de désorption sont obtenues par enregistrement des variations de pression de l'azote dans l'enceinte à l'aide d'un spectromètre au cours d'une montée linéaire en température du filament.

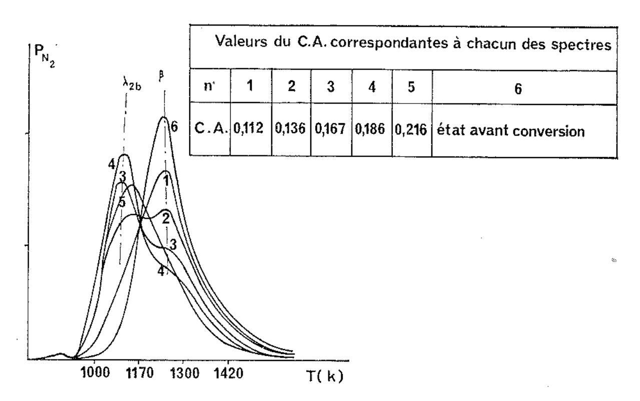
Le filament préalablement saturé en azote par une exposition de $3,6.10^{-3}$ Torr.s d'azote neutre est soumis à des doses d'oxygène comprises entre 0 et 3.10^{-6} Torr.s. Les courbes de désorption correspondantes sont du type de celles présentées sur la figure 1. On voit que, pour des expositions à l'oxygène croissantes, le pic β normal diminue jusqu'à disparaître tandis que se manifeste à une température inférieure un nouvel état de désorption appelé λ_{2b}. Nous avons observé par ailleurs (4) que cette variation apparente de l'énergie de liaison azote-tungstène n'est accompagnée par aucune variation de la population d'azote fixée sur la surface. Après conversion totale de l'azote dans l'état λ_{2b}, le maximum de ce pic se déplace légèrement vers les hautes températures (*fig.* 1, courbe 5).

Lorsqu'on inverse l'ordre des expositions on vérifie, tant à l'adsorption qu'à la désorption, que l'azote moléculaire ne se fixe pas sur une surface

de tungstène préalablement saturée en oxygéne. L'adsorption d'azote ne redevient notable que si le filament est dégazé à haute température (2 300 K).

Ceci montre que l'adsorption d'oxygène sur une surface de tungstène préalablement saturée en azote se traduit uniquement par un déplacement de l'azote des sites β vers les sites λ_{2b}.

On se propose de suivre cette évolution grâce aux variations du coefficient d'accommodation du néon sur le tungstène par la méthode du fil chaud.



Valeurs du C.A. correspondantes à chacun des spectres						
n°	1	2	3	4	5	6
C.A.	0,112	0,136	0,167	0,186	0,216	état avant conversion

Fig. 1. — Évolution des spectres de désorption de l'azote fixé à partir de l'état neutre sous l'influence de l'oxygène et correspondant à différentes valeurs du coefficient d'accommodation du néon sur le tungstène.

Le filament est d'abord dégazé à haute température, puis subit une exposition à l'azote de $3,6.10^{-3}$ Torr.s qui conduit à la saturation. Dans ces conditions, le seul gaz qui peut se fixer ultérieurement sur la surface est l'oxygène présent comme impureté dans le néon ou dans les gaz résiduels [4]. L'enceinte est évacuée jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-9} Torr et le néon introduit sous une pression voisine de 10^{-2} Torr. On suit alors l'évolution du coefficient d'accommodation thermique du néon en fonction du temps. Celle-ci se traduit par une lente augmentation. Lorsque le coefficient d'accommodation atteint une valeur choisie par avance, le néon est évacué et on enregistre la courbe de désorption de l'azote.

Les résultats de ces désorptions de l'azote pour différentes valeurs atteintes par le coefficient d'accommodation du néon sont représentés sur la figure 1. Les courbes obtenues montrent le glissement de l'azote adsorbé des sites β vers les sites λ_{2b} moins énergétiques sous l'influence de l'oxygène présent comme impureté dans le néon et qui se fixe sur le tungstène. Les valeurs du coefficient d'accommodation relatives à chaque courbe de désorption montrent l'influence de la conversion des états d'adsorption de l'azote et de la fixation de l'oxygène sur le transfert d'énergie entre le néon et le tungstène.

La figure 2 représente les variations des quantités d'azote n_β et $n_{\lambda_{2b}}$ fixées dans les états β et λ_{2b} en fonction du coefficient d'accommodation a du néon. On remarque que ces variations sont sensiblement linéaires.

Des limitations expérimentales ne nous ont pas permis de mesurer le coefficient d'accommodation du néon sur une surface saturée en azote fixé uniquement dans l'état β, c'est-à-dire en l'absence totale d'oxygène. La courbe 1 (*fig.* 1) correspondant à $a = 0{,}11$ traduit déjà la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène sur la surface; toutefois l'extra-

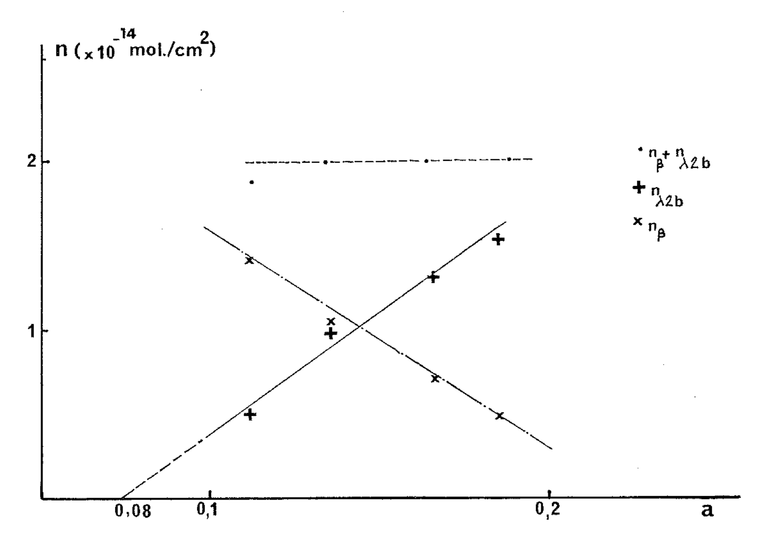


Fig. 2. — Variation des quantités d'azote désorbées dans les états β et λ_{2b} en fonction des valeurs du coefficient d'accommodation du néon sur le tungstène.

polation de la courbe représentant $n_{\lambda_{2b}}$ en fonction de a vers la valeur nulle de $n_{\lambda_{2b}}$ laisse prévoir un coefficient d'accommodation de l'ordre de 0,08 en cas d'absence totale d'oxygène.

Il ressort de cette analyse que les variations du coefficient d'accommodation du néon sur une surface de tungstène recouverte d'azote sont imputables à l'adsorption d'oxygène. Cette méthode simple et non destructive peut être utilisée avantageusement pour suivre la fixation d'un gaz sur un métal dans de nombreux autres cas.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) T. W. HICKMOTT et G. EHRLICH, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 47.
(2) J. T. YATES Jr et T. E. MADEY, *J. Chem. Phys.*, 45, n° 5, septembre 1966, p. 1623.
(3) H. F. WINTERS et D. E. HORNE, *Surface Science*, 24, 1971, p. 587-611.
(4) J. LEPAGE, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences de Nancy, septembre 1971.

Laboratoire de Mécanique et Énergétique des Surfaces,
E. N. S. E. M.,
2, *rue de la Citadelle*,
B. P. n° 850,
54011 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mouvements moléculaires et cinétique de polymérisation du méthacrylate de méthyle adsorbé sur zéolithe.* Note (*) de MM. **Henri Le Bail**, **Thomas Zemb** et **Claude Chachaty**, présentée par M. Francis Perrin.

Les radicaux formés par irradiation γ du méthacrylate de méthyle adsorbé sur la zéolithe 13 X ont été étudiés par RPE, la cinétique de post-polymérisation étant déterminée parallèlement par RMN large bande. Le marquage des molécules par un groupe nitroxyde a permis de mesurer les temps de correlation de réorientation de ce monomère, en fonction de la température.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) associée à la résonance magnétique nucléaire (RMN) convient particulièrement bien à l'étude de cinétiques de polymérisation en milieu hétérogène [1]. Nous nous sommes donc proposés d'appliquer ces deux techniques à l'étude de la post-polymérisation du méthacrylate de méthyle (MAM),

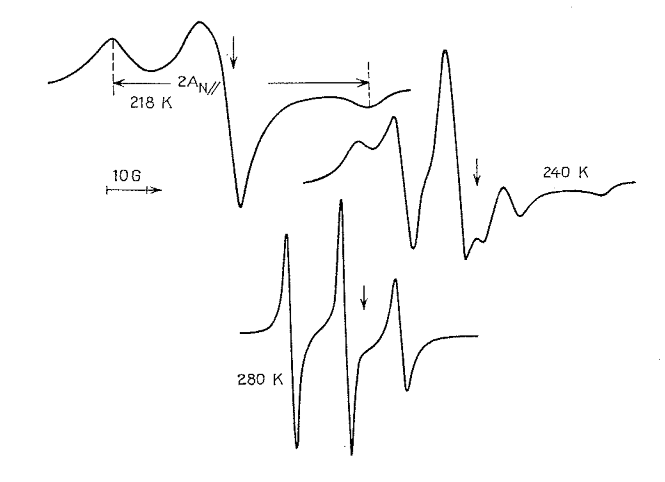
$$\begin{array}{c} CH_3-\underset{|}{C}=CH_2, \\ \quad COOCH_3 \end{array}$$

adsorbé sur la zéolithe 13 X, irradiée par γ à 77 K. Les résultats préliminaires de ce travail sont relatifs à des échantillons d'un taux d'adsorption de 10 %, irradiés avec une dose de $9{,}5.10^{19}$ eV.g^{-1}. Les mesures de RPE, effectuées à l'aide d'un spectromètre « Varian » V 4502 fonctionnant à 9,3 GHz, indiquent un rendement radiochimique élevé des radicaux $(CH_3)_2\dot{C}-COOCH_3$ initialement formés, qui est de 90 pour 100 eV absorbés, au lieu de 1 pour le monomère pur. L'énergie du rayonnement absorbée par la zéolithe est donc transférée en grande partie au MAM. La concentration locale des radicaux, déduite du temps de relaxation dipolaire T_2 [2], initialement de 2.10^{19} radicaux par gramme de monomère, est équivalente à la concentration moyenne donnée par l'intensité des spectres, et réduite comme elle d'un facteur 2 par réchauffement à 300 K. La distribution spatiale des radicaux est donc homogène, contrairement au cas de la plupart des solides organiques irradiés [3] et probablement imposée par la structure de l'adsorbant qui comporte des canaux d'un diamètre de 10 Å, uniformément répartis, contenant 50 à 100 molécules de monomère parmi lesquelles le rayonnement γ ne produit qu'un à deux radicaux.

L'amorçage de la polymérisation par addition des radicaux initiaux sur le monomère est observé à partir de 170 K. Il correspond à la formation d'un radical

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}\begin{matrix} \nearrow COOCH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$$

où R comporte un nombre indéfini d'unités monomère, probablement faible car la polymérisation ne devient détectable par RMN qu'au-dessus de 280 K.



Évolution des spectres de RPE en fonction de la température.
Les flèches verticales correspondent à $g = 2{,}0028$.

Cette réaction étant liée à la mobilité des radicaux et des molécules de monomère, nous avons mesuré par RPE leur temps de corrélation de réorientation τ_R en fonction de la température. Pour cela nous avons marqué les molécules d'un groupe nitroxyde par addition de NO sur la double liaison vinylique, avec formation du radical

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \\ & C{-}{-}CH_2 & \\ CH_3 \nearrow & \searrow N \swarrow & \\ & | & \\ & O^{\bullet} & \end{matrix}$$

Celui-ci est stable au-dessus de 330 K et présente une anisotropie marquée du tenseur de couplage de l'azote A_N ($A_{N_{\parallel}} = 32{,}8$ G, $A_{N_{\perp}} = 4{,}4$ G, $a_N = 13{,}9$ G) et du tenseur g ($g_{\parallel} = 2{,}0034$, $g_{\perp} = 2{,}0071$, $g_0 = 2{,}0059$).

Dans le domaine de réorientation lente ($T < 220$ K, $\tau_R > 10^{-9}$ s) on observe la réduction progressive du rapport $S = A'_{N_{\parallel}}/A_{N_{\parallel}}$, où $A'_{N_{\parallel}}$ est la

valeur apparente de la composante axiale de A_N en présence de mouvements de réorientation, τ_R étant donné par une relation de la forme [4] :

$$\tau_R = \alpha (1 - S)^{\beta}, \tag{1}$$

où α et β sont des constantes dépendant de la largeur de raie λ et du modèle de réorientation adopté. En admettant la diffusion libre et en prenant $\lambda = 3$ G, $\alpha = 1{,}1.10^{-9}$, $\beta = -1{,}01$, on obtient une énergie d'activation $E_R = 4{,}9 \pm 0{,}2$ kcal.mole^{-1} avec un terme préexponentiel $\tau_0 = 10^{-12}$ s. Dans le domaine de réorientation rapide ($\tau_R < 10^{-9}$ s, $T > 240$ K), l'écart des raies du triplet dû au couplage hyperfin de l'azote devient égal à a_N^{iso}, τ_R étant donné par la relation [5] :

$$\frac{T_2(0)}{T_2(m_I)} = 1 - \frac{4\tau_R}{45} b \Delta\gamma H_0 T_2(0) m_I + \frac{\tau_R}{8} b^2 T_2(0) m_I^2 \tag{2}$$

avec

$$\Delta\gamma = -|\beta| \hbar^{-1} (g_{\parallel} - g_{\perp}), \qquad b = \frac{4\pi}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp}),$$

$T_2(m_I)$ étant le temps de relaxation dipolaire donné par la largeur de la lorentzienne relative au nombre quantique magnétique de l'azote $m_I = 0, \pm 1$. La variation de largeur de raie avec la température nous donne $E_R = 3{,}6 \pm 0{,}1$ kcal.mole^{-1} et $\tau_0 = 10^{-12}$ s. Entre 220 et 240 K, on observe la superposition des spectres caractéristiques de la réorientation lente et de la réorientation rapide des radicaux, ce qui indique soit une très large distribution des énergies d'activation de réorientation, comme cela a été observé en RMN pour un cas analogue [(6), (7)], soit la fusion de microdomaines de MAM inclus dans la zéolithe, ce monomère fondant en effet à 230 K environ.

La cinétique de post-polymérisation a été étudiée entre 295 et 325 K en mesurant à température constante la diminution de l'amplitude du spectre de RMN du monomère adsorbé, celle-ci dépendant linéairement du taux de conversion x mesuré par gravimétrie après extraction sous vide du monomère résiduel. Le taux de conversion est donné par la relation

$$x = a[1 - \exp(-K_p [R_0^{\cdot}] t), \tag{3}$$

où (a) est le taux de conversion limite variant de 0,6 à 1 entre 292 et 335 K, $[R_0^{\cdot}]$ la concentration des radicaux et K_p la constante de vitesse de propagation.

L'énergie d'activation, donnée par la pente initiale des courbes conversion-temps est de $9 \pm 0{,}5$ kcal.mole^{-1}. La relation (3) est caractéristique des post-polymérisations en phase hétérogène [8], sans recombinaison de radicaux, comme nous l'avons vérifié par RPE.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) C. Chachaty, A. Forchioni et Buu Ban, *J. Polym. Sci.*, B, 9, 1971, p. 483.

([2]) T. G. CASTNER, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1506.

([3]) B. G. ERSHOV, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 14, Masson, Paris, 1969, chap. IV.

([4]) S. A. GOLDMAN, G. V. BRUNO et J. H. FREED, *J. Phys. Chem.*, 76, n° 13, 1972, p. 1858.

([5]) D. KIVELSON, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1094.

([6]) V. I. KVILIDZE, V. F. KISELEV et V. V. SERPINSKI, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 165, p. 1111.

([7]) H. A. RESING, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 669.

([8]) A. FORCHIONI et C. CHACHATY, *J. Polym. Sci.*, A 1, 10, 1972, p. 1923.

Service de Chimie physique,
C. E. N. de Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques observations sur la formation et la structure du chromite de lanthane*, $LaCrO_3$. *La phase à haute température.* Note (*) de M. **Nobuzo Terao**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

$LaCrO_3$ subit une transformation de phase à environ 270°C. Cette transformation a été mise en évidence par diffraction électronique. Lors de la synthèse de $LaCrO_3$ en couche mince, la diffraction électronique a révélé l'existence de deux nouvelles phases pouvant être attribuées au système monoclinique.

a. Examen par diffraction électronique a haute température. — L'expérience a été réalisée sur la couche mince de $LaCrO_3$, préparée par évaporation sous vide et traitement thermique dans l'air. Nous avons étudié la transformation de phase à haute température et l'évolution de structure qu'elle entraîne par diffraction électronique. Les traitements thermiques ont été effectués dans le diffractographe à des températures

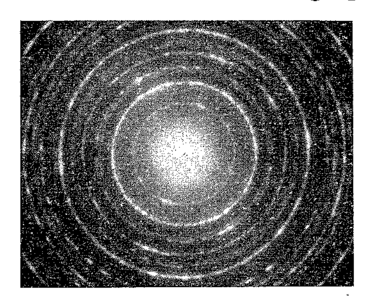


Fig. 1. — Diagramme de diffraction électronique de $LaCrO_3$ à 340°C.

comprises entre 20 et 400°C et plusieurs diagrammes de diffraction ont été enregistrés dans ce domaine de température. La figure 1 représente un des diagrammes de diffraction électronique, obtenus à 340°C sur le même échantillon déjà utilisé dans un travail précédent [*voir* la figure 2 de la Note précédente ([1])].

Apparemment, ces deux figures sont semblables mais des mesures de précision révèlent des différences très nettes. Le tableau donne les distances réticulaires du $LaCrO_3$ à 340°C. mesurées par diffraction électronique. Le système est rhomboédrique. Dans ce tableau, les indices sont donnés dans le système hexagonal de paramètres $a = 5{,}51_6$ Å et $c = 13{,}46_0$ Å, qui correspond au système rhomboédrique de paramètres $a = 5{,}50_2$ Å et $\alpha = 60°10'$. On peut interpréter approximativement cette structure par une maille cubique de paramètre $a = 7{,}80_0$ Å. Nos résultats sont comparables à ceux de Geller et Raccah, obtenus par rayons X ([2]). Les examens en diffraction électronique répétés sur d'autres échantillons

TABLEAU

Résultats des mesures de diffraction électronique, effectuées sur $LaCrO_3$ *à* 340°C
(Système hexagonal : $a = 5{,}51_6$ Å et $c = 13{,}46_0$ Å)

Intensité	d_{obs} (Å)	Indice	d_{calc} (Å)
M.................	3,890	$(10\bar{1}2)$	3,895
m.................	2,758	$(11\bar{2}0)$ $(10\bar{1}4)$	2,758 2,751
m.................	2,351	$(20\bar{2}1)$ $(11\bar{2}3)$	2,351 2,349
M.................	2,253	$(20\bar{2}2)$ (0006)	2,252 2,243
F.................	1,948	$(20\bar{2}4)$	1,948
f.................	1,795	$(21\bar{3}1)$ $(20\bar{2}5)$	1,790 1,789
m.................	1,741	$(21\bar{3}2)$ $(11\bar{2}6)$	1,744 1,740
F.................	1,595	$(30\bar{3}0)$ $(21\bar{3}4)$	1,593 1,591
f.................	1,501	$(30\bar{3}3)$ $(21\bar{3}5)$	1,501 1,499
m.................	1,378	$(22\bar{4}0)$ $(20\bar{2}8)$	1,379 1,376
f.................	1,322	$(31\bar{4}0)$ $(22\bar{4}3)$	1,325 1,318
f.................	1,300	$(31\bar{4}2)$ $(30\bar{3}6)$	1,300 1,298
M.................	1,231	$(31\bar{4}4)$ $(21\bar{3}8)$	1,233 1,231
m.................	1,178	$(40\bar{4}2)$ $(22\bar{4}6)$	1,176 1,175
m.................	1,127	$(40\bar{4}4)$	1,126
f.................	1,086	$(30\bar{3}9)$ $(20\bar{2}.11)$	1,090 1,089
M.................	1,043	$(32\bar{5}4)$ $(31\bar{4}8)$	1,042 1,041
tf.................	1,017	$(22\bar{4}9)$	1,014
f.................	0,972	$(40\bar{4}8)$	0,974

montrent, cependant, qu'il y existe des légères variations dans les paramètres réticulaires, ce qui s'explique par les écarts stœchiométriques dans la composition.

La transformation de structure se produit graduellement. Bien que l'on puisse distinguer sans ambiguïté les structures, par la présence ou

l'absence de certaines réflexions caractéristiques pour chaque phase, ces réflexions sont toujours faibles et elles commencent à apparaître ou disparaître en dessous de la température de transition trouvée par dilatométrie. Il devient donc difficile de distinguer entre les deux phases aux températures intermédiaires sur les diagrammes de diffraction électronique. Par exemple, nous avons constaté que la structure de $LaCrO_3$ à 240°C est déjà très proche de la structure à haute température.

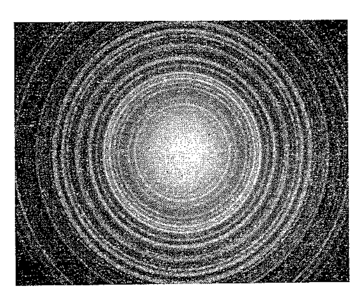


Fig. 2

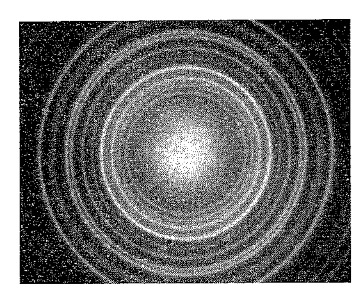


Fig. 3

Fig. 2. — Diagramme de diffraction électronique de la phase A.
Fig. 3. — Diagramme de diffraction électronique de la phase B.

b. Nouvelles phases. — Comme nous l'avons décrit précédemment, les échantillons de $LaCrO_3$ proviennent de couches évaporées de Cr + La. Le lanthane n'est pas stable dans l'air et il se transforme rapidement en $La(OH)_3$. Par conséquent, les couches minces de départ se constituent en réalité d'un mélange de Cr et $La(OH)_3$ qui se transforme en $LaCrO_3$ à haute température. Il apparaît, cependant, une nouvelle phase que nous appelerons phase A, avant la formation de $LaCrO_3$. Si les teneurs en chrome et en lanthane dans la couche évaporée de départ peuvent conduire à une composition en $LaCrO_3$ proche de la composition stœchiométrique, la température de transition de la phase A à la phase $LaCrO_3$ se situe vers 800-900°C pour un traitement thermique de 10 à 20 mn dans l'air. Cette température de transition augmente au fur et à mesure que la quantité du lanthane par rapport à celle du chrome diminue et en fin de compte on obtient uniquement la phase A aux températures 700-1000°C. Cette phase est stable dans l'air.

La figure 2 représente le diagramme de diffraction électronique de la phase A, obtenue par chauffage de 10 mn à 900°C dans l'air. Bien que nous n'ayons pu préciser quantitativement la composition de la couche évaporée de départ, la teneur de lanthane par rapport à celle de chrome dans cet échantillon est un peu plus faible comparativement à l'échantillon de la figure 1. Le diagramme de diffraction de la phase A est assez compliqué, mais on peut interpréter toutes les réflexions par le système monoclinique de paramètres $a = 8{,}34_3$ Å, $b = 7{,}23_6$ Å, $c = 6{,}65_6$ Å et $\beta = 125°42'$.

D'autre part, nous avons chauffé sous pression de 10^{-5} Torr la couche évaporée de Cr + La, utilisée dans l'expérience précédente. La température de traitement est comprise entre 700 et 1500°C et la durée, entre 3 et 20 s. La plaquette support en platine a été remplacée par une même plaquette en tantale pour les exigences de température. Cette expérience nous a révélé la formation d'une autre phase que nous désignerons par phase B.

Aux environs de 900°C, l'échantillon est constitué essentiellement de Cr et Cr_2O_3 sur le diagramme de diffraction électronique, la phase B apparaît au-dessus de 1000°C. Entre 1300 et 1500°C, on obtient uniquement la phase B qui reste stable dans l'air à température ambiante. La figure 3 représente le diagramme de diffraction de cette phase, obtenue par un chauffage de 3 s à environ 1400°C sous vide. La phase B appartient au système monoclinique de paramètres $a = 6{,}29_3$ Å, $b = 7{,}75_4$ Å, $c = 7{,}98_5$ Å et $\beta = 119°11'$.

Il est probable que la composition des phases A et B est différente de celle de $LaCrO_3$.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) N. Terao, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 5.
(2) S. Geller et P. M. Raccah, *Phys. Rev.*, 2 B, 1970, p. 1167.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées,
Université Catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve,*
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par analyse enthalpimétrique des transformations de phases superficielles de paraffines normales déposées sur des supports de chromatographie à base de silice.* Note (*) de MM. Charles Daneyrolle, Joseph Serpinet, Michel Troccaz et Charles Eyraud, présentée par M. Louis Néel.

L'étude par analyse enthalpimétrique de supports macroporeux imprégnés confirme les résultats d'études chromatographiques antérieures, en manifestant trois phénomènes nets et distincts : 1° la fusion d'une phase tridimensionnelle; 2° une fusion au niveau de l'interphase liquide-solide; 3° la fusion d'un film à l'interphase solide-gaz.

Nous avons récemment mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse [(1), (2)] l'élévation du point de fusion de paraffines normales déposées en films unimoléculaires à la surface de supports classiques de silice hydroxylée. La concordance entre les transitions assez franches observées à certaines températures dans la rétention des solutés et les pics thermiques obtenus par enthalpimétrie a confirmé (3) la réalité physique du phénomène. Conséquence des interactions entre l'adsorbant et les molécules d'adsorbat, celui-ci ne peut être confondu avec l'abaissement du point de cristallisation du condensat capillaire (4), qui se calcule rigoureusement à partir des rayons de pore et des tensions interfaciales (5).

La sensibilité de l'enthalpimètre à conduction nous a permis d'opérer avec des adsorbants macroporeux de faible surface spécifique. Ainsi, nous avons pu étudier l'amplitude des pics thermiques, donc l'étendue des phases correspondantes, en fonction du taux de charge de l'adsorbant en docosane pour un même support de « Chromosorb P » non traité ou traité au diméthyldichlorosilane.

Tableau

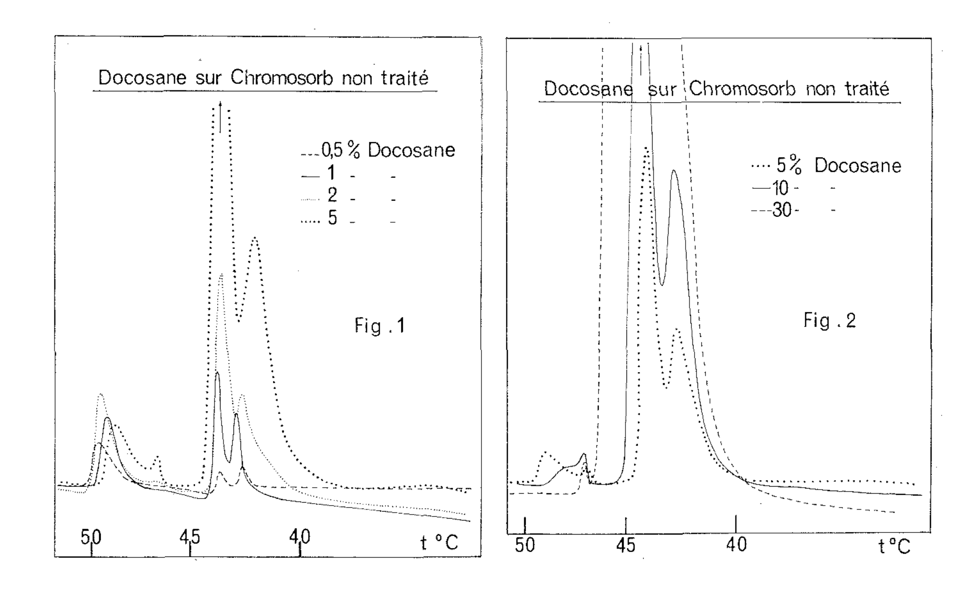
Températures des maximums des pics de transformation
(Docosane sur « Chromosorb P » non traité)

N° de l'essai	Docosane (%)	t (°C) des maximums des pics			
		1	2	3	4
1	0,5	43	44	Néant	49,1
2	1	42,8	43,7	∼46,7	49,2
3	2	42,7	43,7	46,7	49,5
4	5	42,3	43,9	46,8	49,1
5	10	42,5	44,1	46,8	∼47,8
6	30	Noyé dans 2	44,6	46,8	Néant

N. B. — Il a paru opportun de fournir à la fois valeurs numériques et thermogrammes, en raison de légers décalages des courbes température-temps.

SUPPORT DE CHROMOSORB P NON TRAITÉ. — Le tableau et l'amplitude des transitions relevées sur les figures 1 et 2 permettent de préciser les conclusions de notre étude récente par chromatographie en phase gazeuse, d'après les pics numérotés de 1 à 4 qui apparaissent sur les thermogrammes.

Conformément aux résultats de ces recherches qui fixent à 0,75 % la quantité de docosane nécessaire à la formation d'une couche unimoléculaire,



le pic 2 qui caractérise la fusion d'une phase tridimensionnelle ne devient important qu'à partir de 1 % de docosane.

Au contraire le pic 4, lié à la fusion du film unimoléculaire, croît de 0,5 à 1 %, puis décroît et disparaît au-dessus de 10 % par suite de l'immersion dans le liquide massif du film initialement formé.

Proposant pour le pic 3 une interprétation inspirée par les observations de Trapeznikov et Dokukina ([6]) pour les films d'alcools gras sur l'eau, nous avons émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'un film à l'interface support-liquide massif ([2]). Ces vues semblent confirmées à la fois par l'absence du pic 3 dans les thermogrammes des supports peu chargés, par sa croissance à plus forte charge et sa constance après 10 % de charge, du fait de la faible surface interne des pores qui se remplissent au-delà.

Quant au pic 1 observé entre 42,5 et 43° il est connu ([7]) comme caractéristique d'une transformation polymorphique du docosane en l'état solide, liée à l'acquisition par les molécules d'une mobilité plus ou moins grande autour de leur axe d'allongement. Elle n'apparaît pas franchement en chromatographie. Sur les thermogrammes cette transition accompagne

le pic 2 avec un rapport d'aires conforme aux mesures sur docosane massif, sauf aux petites charges pour lesquelles ce dernier devient prépondérant. En outre, une surfusion accidentelle observée après un refroidissement nous a enseigné que lors d'un nouveau chauffage l'absence du pic 2 du docosane surfondu n'entraîne pas l'absence du pic 1. La persistance dans ce cas des pics 1 et 4 d'une part, la prépondérance du pic 2 aux faibles charges d'autre part, autorisent à attribuer la transformation

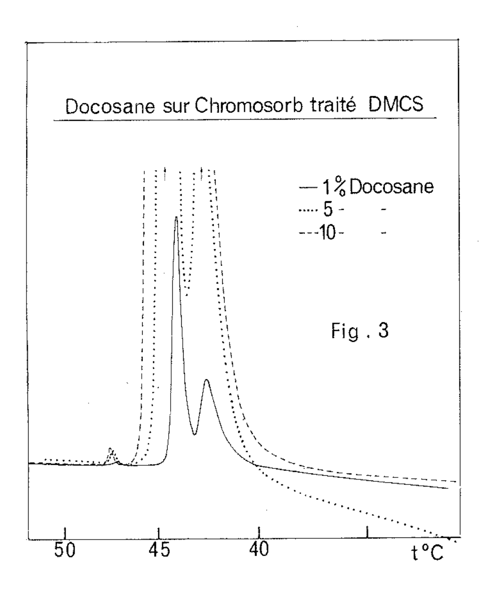


Fig. 3

polymorphique 1 à la fois au film unimoléculaire et au matériau massif en éventuel excès.

Chromosorb P traité au diméthyldichlorosilane. — Les thermogrammes (*fig.* 3) obtenus pour des taux variés de docosane déposés sur du « Chromosorb P » silanisé ne comportent presque exclusivement que les pics 1 et 2 dans les proportions normales. Ceci confirme notre opinion [(2), (8)] que ces supports très importants en chromatographie ne sont pas mouillés par la plupart des liquides organiques et que ceux-ci prennent place dans les macropores du matériau dans un état très proche de l'état tridimensionnel normal. L'intégration des courbes conduit d'ailleurs ici pour la masse de docosane déposée à un bilan thermique conforme à celui de la même masse de docosane massif, contrairement aux observations faites avec d'autres supports.

L'existence d'un petit pic numéroté 3 à 47°, sa croissance de 1 à 5 % puis sa relative constance au-delà, tendrait à prouver qu'il s'agit bien d'un film d'interface solide-liquide massif, comme le pic à la même tempé-

rature et décrit sous le même numéro à propos du « Chromosorb » non traité. Toutefois sa faible amplitude suggère deux explications possibles :

1° Il peut correspondre à une partie seulement de la surface poreuse immergée, par exemple à la surface des silanols résiduels ou des groupes siloxane Si—O—Si conservés lors de la silanisation.

2° Il peut résulter d'une interaction plus faible entre le substrat et le liquide massif au contact.

La première explication semble s'accorder mieux avec la constance de température de cette transformation.

Conclusion. — La chromatographie et l'analyse thermique se révèlent complémentaires pour suivre des transformations de phase à la surface des supports de silice macroporeux imprégnés. Il serait intéressant de mettre en œuvre des substrats différents — tels que les graphites — en analyse thermique. Une étude chromatographique récente suggère dans ce cas une organisation différente des molécules adsorbées [9].

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. Serpinet et J. Robin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1765.
(2) J. Serpinet, *J. Chromatog.*, 68, 1972, p. 9.
(3) J. Serpinet, C. Daneyrolle, M. Troccaz et C. Eyraud, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1290.
(4) G. Boutillon, C. Eyraud et M. Prettre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 756; C. Eyraud, M. Brun, L. Eyraud, A. Lallemand et P. Eyraud, *Ibid.*, 273, série B, 1971, p. 645.
(5) P. Kubelka, *Z. Electrochem.*, 38, 1932, p. 611.
(6) A. A. Trapeznikov et E. S. Dokukina, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, 1971, p. 401.
(7) A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, 1965, p. 76 et 226.
(8) J. Serpinet et J. Robin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 768.
(9) J. Serpinet, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 985.

Université Claude Bernard,
Lyon I,
U. E. R.
de Chimie et Biochimie,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
C. N. R. S.
Équipe de Recherches
associée n° 300
(Étude des interphases),
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne*
et
Institut national
des Sciences appliquées de Lyon,
Département
de Chimie industrielle et analytique,
Département de Génie électrique,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Compétition, quant à l'occupation électronique des orbitales 3 d d'un atome de phosphore, entre les liaisons* (P → O) *et* (P—N) *des édifices* OP $(NR_2)_{(3-x)} X_x$. Note (*) de Mme **Marie-Claire Labarre** et M. **Yves Coustures**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les molécules OP $(NR_2)_{(3-x)} X_x$ ayant été soumises à l'examen par plusieurs techniques physicochimiques [effet Faraday, dipolmétrie, RMN de ^{31}P, infrarouge ($\nu_{P.O}$)], la confrontation des divers résultats obtenus indique qu'une compétition s'établit entre les multiplicités respectives de la liaison de coordination (P ⇆ O) et de la liaison (P ⇇ N).

L'étude magnétique et magnétooptique de dérivés azotés du phosphore tricoordonné du type P $(NR_2)_{(3-x)} X_x$ (où R est un reste aliphatique saturé, non ramifié, X = R, Cl, OR, F et x varie de 0 à 2) nous a permis, dans un premier temps, de conclure que selon toutes vraisemblances et compte tenu des propriétés intrinsèques de l'effet Faraday, la liaison (P—N) est susceptible de présenter un caractère π qui, naturellement, est d'autant plus grand que le substituant X est le plus électronégatif [1]. Une telle multiplicité doit résulter de la délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote vers les orbitales 3 d vides mais de symétrie compatible de l'atome de phosphore.

Comme nous avions par ailleurs pu mettre en évidence le comportement magnétooptique variable de la liaison de coordination (P.O) des édifices O-P XYZ [2], liaison à laquelle de nombreux travaux tant physicochimiques que théoriques [3] s'accordent aussi aujourd'hui à conférer une multiplicité d'autant plus élevée que l'électronégativité des substituants X, Y ou Z est plus forte, nous avons songé à « opposer » dans un édifice moléculaire les liaisons (P.O) et (P—N).

Ceci nous a conduit à déterminer le comportement magnétooptique et physicochimique (RMN, infrarouge, moments dipolaires) des composés azotés du phosphore tétracoordonné OP $(NR_2)_{(3-x)} X_x$ [4].

Nous basant sur le fait que l'électronégativité du groupe $-NR_2$ est très proche de celle du chlore, nous avons porté notre attention sur les deux relations suivantes :

$$\text{(I)} \qquad \Delta = \rho M \mid OP\,(NR_2)_{(3-x)} X_x \mid - \rho M \mid :P\,(NR_2)_{(3-x)} X_x \mid + \rho\,DP$$

et

$$\text{(II)} \qquad \Delta' = \rho M \mid OPCl_{(3-x)} X_x \mid - \rho M \mid :PCl_{(3-x)} X_x \mid + \rho\,DP$$

dans lesquelles ρ M représente la rotation magnétique moléculaire et ρ DP la rotation du doublet libre de l'atome de phosphore tricoordonné.

Les grandeurs Δ et Δ' ainsi définies représentent en réalité la résultante de plusieurs effets susceptibles de se traduire chacun par une contri-

bution magnétooptique variable suivant le couple de famille considéré. Parmi ceux-ci, rappelons, à côté de la contribution variable de la liaison de coordination ($\sigma + \pi$) qui s'établit entre le phosphore et l'oxygène ([3a]), celle de la paire électronique libre de l'atome P III ([6]) et celle de chaque liaison covalente normale σ localisée (P—X) qui est une fonction du caractère ionique partiel $I_{(P-X)}$ que présente cette liaison dans la molécule considérée ([7]).

L'ensemble des travaux réalisés antérieurement au laboratoire ([5]) fait qu'actuellement on sait, soit tenir effectivement compte de ces effets, soit en déterminer tout au moins le sens.

C'est ce qui permet de dire que Δ' peut représenter *essentiellement* la traduction magnétooptique de l'édification de la liaison de coordination (P.O) alors que pour Δ on peut s'attendre, si la liaison phosphore-azote est effectivement douée d'une certaine multiplicité, à ce que cette grandeur soit la résultante des variations concomitantes des contributions des liaisons (P.O) et (P—N).

Le tableau indique que pour les familles **1** à **5**, Δ est inférieur à Δ' alors que pour les familles **6** et **7** cette grandeur devient supérieure à Δ'. La non identité de Δ et Δ' confirme donc le fait que la liaison (P—N) ne se comporte pas dans ces composés comme une simple liaison σ.

Disposant des valeurs des moments dipolaires permanents tant des molécules $P(NR_2)_{(3-x)}X_x$ que des molécules $OP(NR_2)_{(3-x)}X_x$ nous avons alors considéré la relation

$$\text{(III)} \qquad \delta\mu = \mu\,[\,OP(NR_2)_{(3-x)}X_x\,] - \mu\,[\,P(NR_2)_{(3-x)}X_x\,]$$

puisqu'aussi bien pour la molécule du phosphore tricoordonné que pour celle du phosphore tétracoordonné le moment moléculaire est en fait le moment résultant de deux moments partiels colinéaires mais de signes opposés : d'une part, celui de la paire libre ou de la liaison de coordination (P.O), d'autre part celui résultant des $(3 - x)$ liaisons $(P—NR_2)$ et des x liaisons (P—X).

Comme on le voit la grandeur $\delta\mu$ subit des variations très significatives lorsqu'on passe d'un couple de composés à l'autre.

Si l'on analyse ces évolutions, on constate que le couple **2** présente simultanément les plus faibles valeurs de $\delta\mu$ et de Δ : ceci ne peut s'interpréter que par le fait que l'atome de phosphore reçoive *simultanément* des électrons π en provenance de l'atome d'oxygène coordonné et de l'atome d'azote. Pour *la famille* $OP(NR_2)Cl_2$, *la multiplicité de la liaison* (P—N) *s'oppose donc à celle de la liaison* (P.O).

Pour le couple **6**, à une faible valeur de $\delta\mu$ correspond au contraire une forte valeur de Δ qui devient alors supérieur à Δ'. Ici, comme l'illustre le schéma (colonne **5** du tableau) la multiplicité de la liaison (P—N) doit augmenter notablement en passant de la molécule tricoordonnée à la molécule tétracoordonnée $[x^{P}_{eff}\,OP(NR_2)_2R > x^{P}_{eff}\,P(NR_2)_2R]$. Effecti-

TABLEAU

	Δ (*) relation (I)	Δ′ (*) relation (II)	δμ (debye) relation (III)	Mouvement électronique	δ (10^{-6}) $^{31}P/P_4O_6$		$\nu_{(P.O)}$ [4]
1...	14	78 ($OPCl_3$)	2,75	O⇄P(N)(N)(N) ←:P(N)(N)(N)	90,9	1210 / 1215	1290 [8] à 1295 ($OPCl_3$)
2...	3		1,15	O⇄P(N)(Cl)(N) ←:P(N)(Cl)(N)	87,3	1230	
3...	60		–		99,1	1235	
4...	34	80 ($OPCl_2OR$)	2,03	O⇄P(N)(O)(N) ←:P(N)(O)(N)	97,1	1210	1280 ($OPCl_2OR$)
5...	73	89 ($OPClF_2$)	1,38	O⇄P(N)(F)(F) ←:P(N)(F)(F)	118,4	1325	1331 [9] 1358 [8] ($OPClF_2$)
6...	102	68 ($OPRCl_2$)	1,35	O⇄P(N)(C)(N) ←:P(N)(C)(N)	79,0	1205 / 1210	1262 [8] ($OPRCl_2$)
7...	95	60 (OPR_2Cl)	–		–	–	–

(*) Δ et Δ′ en microradians.

1 $OP(NR_2)_3$; **2** $OP(NR_2)_2Cl$; **3** $OP(NR_2)Cl_2$; **4** $OP(NR_2)_2OR$; **5** $OP(NR_2)F_2$; **6** $OP(n\text{-}C_4H_9)(NR_2)_2$; **7** $OP(n\text{-}C_4H_9)_2(NR_2)$.

vement, nous avons constaté, par suite vraisemblablement de la faible électronégativité d'un radical alcoyle, que la contribution magnéto-optique de la liaison (P—N) ne subit pratiquement pas de variation en allant de $P(NR_2)_2R$ à $P(NR_2)R_2$ [1] mais il ne peut plus en être de même lorsqu'on passe du composé tricoordonné au composé tétracoordonné correspondant puisque ce passage s'accompagne de l'édification de la liaison P^+O^-, laquelle ne peut que favoriser la rétrocoordination du doublet de l'azote. Ainsi Δ est supérieur à Δ′ car la relation (I) sous-estime la contribution réelle de la liaison (P—N) dans l'édifice tétracoordonné.

En ce qui concerne le couple **5**, la prise en compte simultanée des valeurs de δμ (1,38 D) et de Δ (73 μrd) semble indiquer que, compte tenu de la grande électronégativité des deux atomes de fluor, la multiplicité certaine de la liaison (P.O) puisse ici s'opposer à celle de la liaison (P—N). Dans ces conditions la relation (I) surestime la contribution de la liaison (P—N) dans le composé $OP(NR_2)F_2$:

$$\text{d'où}\quad \Delta = 73\ \mu\text{rd}\quad \text{est inférieur à}\quad \Delta' = 89\ \mu\text{rd}.$$

Enfin en ce qui concerne le couple **1**, la valeur élevée de δμ révèle que l'édification de la liaison (P.O) favorise la rétrocoordination des

doublets des trois atomes d'azote vers les orbitales *d* du phosphore. La multiplicité de ces liaisons (P—N) l'emporte alors de beaucoup sur celle de la liaison (P.O) comme en rend compte

$$\Delta = 14\ \mu\text{rd} \quad \text{très inférieur donc à } \Delta' = 78\ \mu\text{rd}.$$

Les résultats que nous avons obtenus lors d'une étude infrarouge portant sur la fréquence du vibrateur (P.O) dans les molécules $OP(NR_2)_{(3-x)}X_x$ et $OPCl_{(3-x)}X_x$ mettent eux aussi en évidence une compétition entre les liaisons (P.O) et (P—N) puisque $\nu_{(P.O)}$ dans le composé azoté est le plus souvent inférieur à $\nu_{(P.O)}$ dans $OPCl_{(3-x)}X_x$ (*cf.* tableau).

Le déplacement chimique $\delta\,^{31}P$ enfin, représentant essentiellement la constante d'écran qu'exerce vis-à-vis du champ magnétique excitateur H_0 l'environnement dans lequel se situe le noyau résonant de phosphore, nous avons également tenu à examiner cette grandeur. Sur la base du bon sens on peut en effet penser que l'évolution de $\delta\,^{31}P$ traduit toute modification de la densité électronique autour de l'atome de phosphore. Le tableau indique que la plus forte valeur de $\delta\,^{31}P$ correspond à la famille $OP(NR_2)F_2$ pour laquelle tant par effet Faraday que par dipolmétrie nous avons été conduits à admettre que la liaison (P.O) très multiple peut partiellement s'opposer à la multiplicité de la liaison (P—N) [multiplicité que l'on a trouvé être très importante dans la molécule tricoordonnée $P(NR_2)F_2$ ([1])].

La plus faible valeur de $\delta\,^{31}P$ correspond justement à la famille $OP(n\text{-}C_4H_9)(NR_2)_2$ où il est raisonnable de penser que par suite de la faible électronégativité du radical ($n\text{-}C_4H_9$) la multiplicité de la liaison de coordination comme celle des liaisons (P—N) est inférieure à celle des molécules fluorées.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) M.-C. Labarre, D. Voigt, S. Senges, M. Zentil et R. Wolf, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1216.

([2]) M.-C. Labarre, D. Voigt et F. Gallais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3328.

([3]) (*a*) E. L. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161; P. Castan, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1652. — (*b*) *Cf.* par exemple : J. Demuynck et A. Veillard, *Chem. Comm.*, 1970, p. 873; A. Serafini, J.-F. Labarre, A. Veillard et G. Vinot, *Chem. Comm.*, 1971, p. 996.

([4]) Y. Coustures, M.-C. Labarre et M.-F. Bruniquel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, (sous presse).

([5]) F. Gallais, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 71.

([6]) P. Cassoux, P. Castan, P. Swysen, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1770.

([7]) J.-F. Labarre et M.-C. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1670.

([8]) L. C. Thomas et R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 31.

([9]) H. L. Delwaulle et F. François, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 550.

Laboratoire de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31400 *Toulouse.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique chimique en milieu turbulent.* Note (*) de MM. **Marcel Barrere** et **Roland Borghi**, présentée par M. Robert Legendre.

Une évaluation du taux de production chimique en milieu turbulent est effectuée à partir des concentrations moyennes des espèces et des coefficients de corrélation. L'importance des variations aléatoires de concentration est soulignée dans le cas d'une réaction chimique du deuxième ordre et pour deux types de combustion (flammes turbulentes prémélangées et flammes de diffusion).

Dans de nombreuses applications de la chimie (combustion dans les foyers, pollution, génie chimique), les réactions ont lieu au sein d'un écoulement turbulent. En particulier dans les foyers les lois de production des espèces sont différentes lorsqu'on passe d'un régime laminaire à un régime turbulent; en écoulement turbulent par exemple on observe un épaississement de la zone de combustion vive et le taux maximal de production des espèces est moins important en écoulement turbulent que dans le cas d'un écoulement laminaire; on note également en turbulent un démarrage plus rapide des réactions chimiques. Ces quelques observations ne peuvent être expliquées par les lois classiques de la cinétique chimique où interviennent des valeurs moyennes de la température et des concentrations. Notre propos est d'établir les lois de la cinétique chimique tenant compte des fluctuations de concentration, la température étant prise à sa valeur moyenne.

Schématisons les phénomènes de combustion par une réaction du deuxième ordre du type :

$$\mathrm{H} + \mathrm{O} \xrightarrow{k(\mathrm{T})} \mathrm{P}$$

où le combustible H réagit avec le comburant O pour donner des produits brûlés P avec une vitesse spécifique de réaction $k(\mathrm{T})$ fonction de la température T du milieu.

Caractérisons la composition du mélange par la concentration C_j de l'espèce j quotient du nombre de moles par le volume considéré. En milieu turbulent, C_j peut être défini comme la somme d'une valeur moyenne temporelle $\overline{\mathrm{C}}_j$ et d'une composante aléatoire C'_j, de sorte que $\mathrm{C}_j = \overline{\mathrm{C}}_j + \mathrm{C}'_j$. Le taux moyen de production des produits formés $\langle \dot{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}} \rangle$, c'est-à-dire le nombre moyen de moles formées par unité de temps et unité de volume, s'écrit, en prenant $\mathrm{T} = \overline{\mathrm{T}}$:

$$\langle \dot{\mathrm{C}}_{\mathrm{P}} \rangle = k(\mathrm{T}) [\overline{\mathrm{C}}_{\mathrm{O}} \overline{\mathrm{C}}_{\mathrm{H}} + \langle \mathrm{C}'_{\mathrm{O}} \mathrm{C}'_{\mathrm{H}} \rangle] = k(\mathrm{T}) \overline{\mathrm{C}}_{\mathrm{O}} \overline{\mathrm{C}}_{\mathrm{H}} [1 + r_{\mathrm{OH}}],$$

où intervient la moyenne du produit des fluctuations $\langle \mathrm{C}'_{\mathrm{O}} \mathrm{C}'_{\mathrm{H}} \rangle$. Ce produit habituellement négligé dans l'étude des écoulements turbulents avec réaction chimique peut, dans certains cas, être important. Suivant la

nature de l'écoulement rencontré, le coefficient de corrélation r_{OH} peut être positif ou négatif et ainsi augmenter ou diminuer le taux de production moyen et même l'annuler pour $r_{OH} = -1$.

A partir des équations de continuité écrites pour les espèces O et H, l'équation du bilan de l'expression $\langle C'_O C'_H \rangle$ peut être établie, elle s'écrit avec les notations vectorielles classiques :

$$\frac{d}{dt}\langle C'_O C'_H \rangle = \mathcal{D}_m \nabla^2 \langle C'_O C'_H \rangle - 2\,\mathcal{D}_m \langle \nabla C'_O . \nabla C'_H \rangle + \mathcal{D}_t \nabla \overline{C}_O . \nabla \overline{C}_H$$
$$- \nabla . \langle v' C'_O C'_H \rangle - k(\overline{T}) [(\overline{C}_O + \overline{C}_H) \langle C'_O C'_H \rangle - \overline{C}_O \langle C'^2_H \rangle - \overline{C}_H \langle C'^2_O \rangle$$
$$- \langle C'_O C'_H (C'_O + C'_H) \rangle]$$

où interviennent les termes de convection, de diffusion et de production et dans laquelle d/dt correspond à la dérivée d'Euler, $\mathcal{D}_m$ est le coefficient de diffusion moléculaire et $\mathcal{D}_t$ le coefficient de diffusion turbulente. Cette équation du bilan détermine $\langle C'_O C'_H \rangle$ en fonction des variables d'espace et de temps.

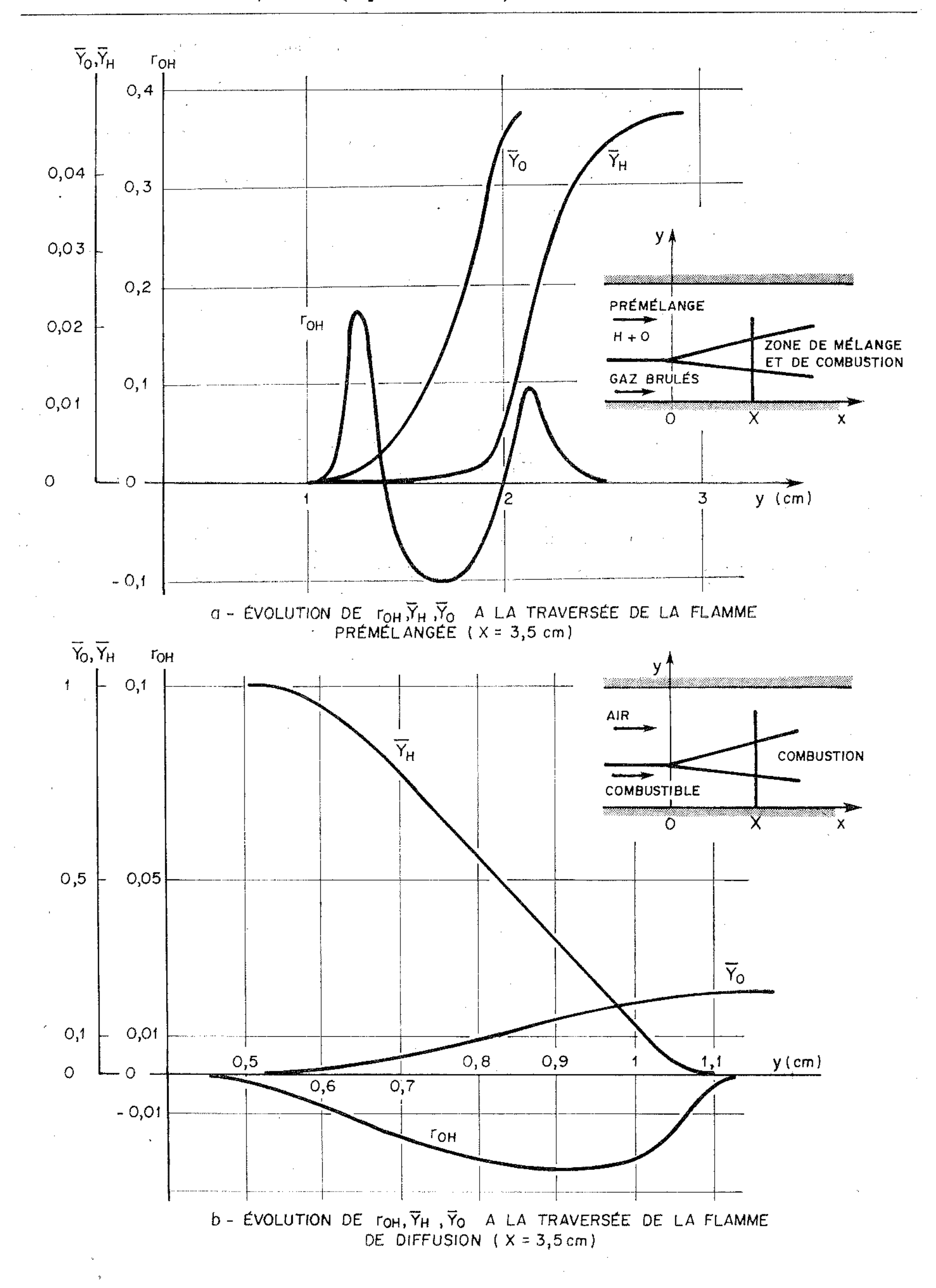
L'intégration de cette équation dans des cas particuliers et dans le cas général mais en négligeant les triples corrélations a conduit aux résultats suivants :

1. Lorsque la diffusion turbulente est le phénomène prépondérant, le produit $\langle C'_O C'_H \rangle$ est positif si le combustible et le comburant sont introduits prémélangés dans le foyer et négatif lorsqu'ils sont introduits séparément. L'effet de la diffusion turbulente se traduit par un accroissement de la valeur absolue de $\langle C'_O C'_H \rangle$ d'où une augmentation du taux de production dans le cas de flammes prémélangées et par une diminution dans le cas d'une injection séparée (flammes de diffusion).

2. Lorsque la réaction chimique est le phénomène prédominant, $\langle C'_O C'_H \rangle$ tend vers une valeur limite qui dépend des valeurs initiales des produits de fluctuations des concentrations $\langle C'_O C'_H \rangle_0$, $\langle C'^2_O \rangle_0$, $\langle C'^2_H \rangle_0$.

3. Lorsque la diffusion moléculaire est le phénomène prépondérant, $\langle C'_O C'_H \rangle$ décroît et tend vers zéro, dans ce cas l'hypothèse d'un taux de production calculé à partir des valeurs moyennes est justifiée.

4. Dans le cas plus général d'une flamme prémélangée l'équation du bilan a été intégrée numériquement. Le dispositif utilisé est celui de la figure *a* : deux écoulements parallèles turbulents, l'un constitué par un prémélange d'air et de combustible et l'autre par des gaz brûlés; une flamme se développe à partir du point de rencontre de deux jets. Le calcul a été fait dans un plan d'abscisse X situé à 3,5 cm du point de confluence. Les évolutions de la fraction massique moyenne du combustible $\overline{Y}_H = \overline{C}_H \mathcal{M}_H / \overline{\rho}$ ($\mathcal{M}_H$ étant la masse molaire et ρ la masse volumique) et de $\overline{Y}_O$ sont portées suivant y, c'est-à-dire dans un plan traversant la zone de combustion. Ces résultats font apparaître une consommation plus rapide du combustible. Le coefficient de corrélation r_{OH} prend suivant y des valeurs positives, négatives ou nulles. On note bien une diminution du taux de production



a - ÉVOLUTION DE r_{OH}, $\overline{Y}_H$, $\overline{Y}_O$ A LA TRAVERSÉE DE LA FLAMME PRÉMÉLANGÉE (X = 3,5 cm)

b - ÉVOLUTION DE r_{OH}, $\overline{Y}_H$, $\overline{Y}_O$ A LA TRAVERSÉE DE LA FLAMME DE DIFFUSION (X = 3,5 cm)

dans la zone de combustion vive ($r_{OH} < 0$), une augmentation de ce taux à la frontière de la combustion vive, c'est-à-dire dans une zone de mélange très turbulent ($r_{OH} > 0$), l'augmentation la plus importante étant située du côté de l'écoulement de gaz brûlés. On obtient également un épaississement de la zone de combustion. Le taux de production ainsi calculé

traduit bien les tendances observées dans les montages expérimentaux et est différent du taux de production évalué uniquement à partir des valeurs moyennes des concentrations.

5. Dans le cas d'une flamme de diffusion obtenue (*fig. b*) à partir de deux écoulements parallèles, l'un constitué d'air chaud à 1250 K et l'autre de combustible, le profil des fractions massiques moyennes $\overline{Y}_{II}$ et $\overline{Y}_0$ est très différent. A la même distance $X = 3{,}5$ cm, r_{0II} est toujours négatif, ce qui limite le taux de production, r_{0II} est plus faible dans ce cas que dans celui de la flamme prémélangée car la réaction a plus de difficulté à démarrer.

En conclusion, il est donc important, dans le calcul du taux de production chimique, de tenir compte du produit $\langle C'_0 C'_{II} \rangle$ qui, suivant la structure de l'écoulement, peut être négatif ou positif, le signe dépendant des conditions d'injection et de l'importance relative des phénomènes de diffusion moléculaire, de diffusion turbulente et de la cinétique chimique.

Le calcul précédent est limité à une réaction du deuxième ordre d'un grand intérêt pratique, mais il peut s'étendre à des systèmes de réactions plus complexes.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

O. N. E. R. A.,
29, *avenue de la Division-Leclerc*,
92320 *Chatillon-sous-Bâgneux.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels sur électrodes d'or monocristallines d'orientation* {110} *et* {100} *au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique.* Note (*) de Mlle **Micheline Sotto**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cas de la réduction électrochimique des composés oxygénés formés anodiquement sur des électrodes d'or monocristallines d'orientation {110} et {100}, au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique, on observe, par la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel, trois ou deux étapes suivant le taux de recouvrement en oxyde superficiel. Une évolution, au cours du temps, de l'oxyde superficiel est constatée.

Dans une Note précédente, on a montré que la réduction électrochimique des composés oxygénés formés anodiquement sur des électrodes d'or d'orientation {111} au contact d'une solution de sulfate de potassium 0,05 M ou d'acide sulfurique 0,1 M à différentes températures, avait lieu en trois étapes ([1]). Une étude analogue, entreprise sur des électrodes d'or d'orientation {110} et {100} et dans les mêmes conditions expérimentales, permet de montrer que la réduction électrochimique des composés oxygénés a lieu également en trois étapes, bien que dans certains cas deux seulement soient visibles; mais en milieu acide et aux recouvrements élevés, obtenus pour des valeurs de bornes anodiques où la réaction de dégagement de l'oxygène se produit, la réduction a lieu en deux étapes.

Afin de montrer l'existence de trois étapes de réduction, on représente les courbes intensité-potentiel I (E) enregistrées pour différentes valeurs du potentiel de la borne anodique du domaine de polarisation avec une électrode d'orientation {110} au contact d'une solution de sulfate de potassium à 30°C (*fig.* 1) et au contact d'une solution d'acide sulfurique à 30°C (*fig.* 2) : aux faibles recouvrements en oxyde superficiel (quantité d'électricité mise en jeu inférieure à 250 $\mu C/cm^2$), on observe trois étapes A, B, C; puis la quantité d'oxyde superficiel augmentant, les étapes A et B se confondent et on n'observe alors plus que deux étapes sur les courbes I (E). Dans le domaine des recouvrements moyens où on observe deux étapes apparentes, le sens de la variation en potentiel (E_m) du maximum de courant avec l'accroissement de la quantité d'oxyde superficiel est d'abord anodique puis cathodique; l'évolution de (E_m) avec le recouvrement est identique à celle observée avec le plan {111} ([1]) et une électrode de platine polycristalline ([2]).

Cependant, dans le cas où deux étapes apparaissent sur les courbes I (E), on a pu montrer qu'il existait en fait trois étapes en suivant l'évolution de la valeur du potentiel du maximum du pic de réduction, obtenu à des recouvrements décroissants en oxyde superficiel; expérimentalement, ceci a été réalisé par un arrêt du balayage cathodique à une valeur de

potentiel où la réduction a lieu lentement. Les résultats expérimentaux obtenus ainsi, sont représentés sur la figure 3, où on a tracé les courbes I (E) après un arrêt du balayage cathodique à une valeur de potentiel de + 0,92 V/(e. c. s.) avec une électrode d'orientation {110} au contact

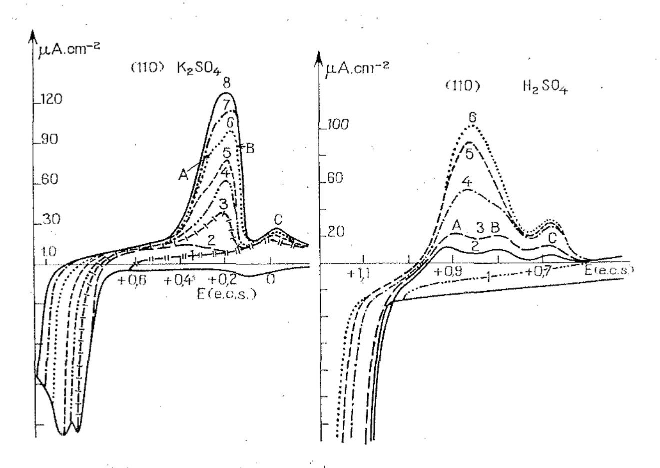


Fig. 1 Fig. 2

Influence de la valeur de la borne anodique du domaine de polarisation sur les courbes de réduction.
Vitesse de balayage : 70 mV.s⁻¹. Plan {110}.

Fig. 1. — K_2SO_4, 30°C; courbe 1 : + 0,63; 2 : + 0,81; 3 : + 0,86; 4 : + 0,89; 5 : + 0,93; 6 : + 0,98; 7 : + 1,01; 8 : + 1,04 V/(e. c. s.).

Fig. 2. — H_2SO_4, 30°C; courbe 1 : + 1,02; 2 : + 1,09; 3 : + 1,11; 4 : + 1,14; 5 : + 1,16; 6 : + 1,17 V/(e. c. s.).

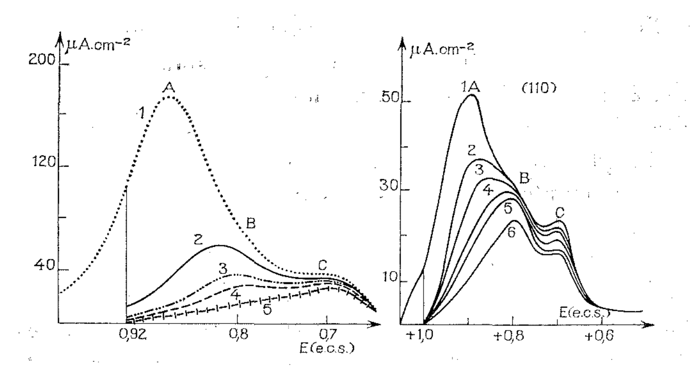


Fig. 3 Fig. 4

Arrêt du balayage cathodique : plan {110}, solution H_2SO_4, 30°C.70 mV.s⁻¹.

Fig. 3. — Borne anodique : + 1,2 V/(e. c. s.); arrêt du balayage : + 0,92 V/(e. c. s.). Courbe 1 : balayage permanent; 2 : 4 s; 3 : 10 s; 4 : 15 s; 5 : 30 s.

Fig. 4. — Borne anodique : + 1,12 V/(e. c. s.); arrêt du balayage : + 1,00 V/(e. c. s.). Courbe 1 : balayage permanent; 2 : 10 s; 3 : 20 s; 4 : 60 s; 5 : 120 s; 6 : 240 s.

d'une solution acide; la quantité initiale d'oxyde correspond à une quantité d'électricité mise en jeu de 310 $\mu C/cm^2$. La variation importante du potentiel (E_m) du maximum de courant vers des valeurs plus cathodiques quand le recouvrement décroît, résulte de la disparition de l'étape A avant celle de l'étape B, ce qui est effectivement observé lorsque les trois étapes sont visibles sur la courbe I (E) (*fig.* 4).

Aux recouvrements élevés en oxyde superficiel et en milieu acide sulfurique seulement, deux étapes de réduction sont observées : à la différence du cas précédent, le potentiel du maximum de courant des courbes obtenues

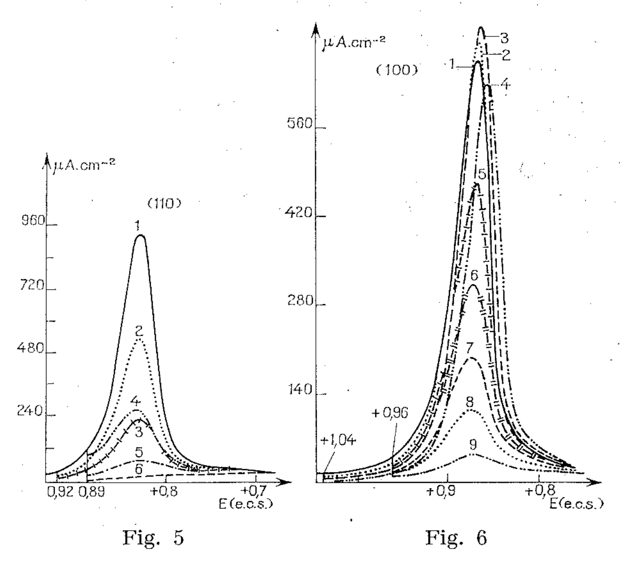


Fig. 5 Fig. 6

Arrêt du balayage cathodique.

Fig. 5. — Plan {110}; borne anodique : + 1,6 V/(e. c. s.); H_2SO_4, 30°C. 70 $mV.s^{-1}$. Courbe 1 : balayage permanent; 2,3 : arrêt de 10 s, 20 s au potentiel de + 0,92 V/(e. c. s.); 4, 5, 6 : arrêt de 3 s, 6 s, 10 s au potentiel de + 0,89 V/(e. c. s.).

Fig. 6. — Plan {100}; domaine de polarisation : + 1,41 — 0,33 V/(e. c. s.); H_2SO_4, 30°C. 70 $mV.s^{-1}$. Courbe 1 : balayage permanent; 2, 3, 4 : arrêt de 5 s; 1 mn, 27 mn au potentiel de + 1,04 V/(e. c. s.); 5, 6, 7, 8, 9 : arrêt de 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 30 s au potentiel de + 0,96 V/(e. c. s.).

après une réduction partielle de l'oxyde est indépendant de la quantité d'oxyde restant à la surface de l'électrode. Deux réductions partielles à deux valeurs de potentiel [+ 0,89 V/(e. c. s.) et + 0,92 V/(e. c. s.)] ont été effectuées (*fig.* 5); on constate sur cette figure, que la valeur de (E_m) [+ 0,83 V/(e. c. s.)] ne varie pas quand la quantité d'oxyde superficiel décroît (la quantité initiale d'oxyde correspond à une quantité d'électricité mise en jeu de 820 $\mu C/cm^2$). L'étape C ne peut être observée dans le cas de la figure 5 car l'amplitude du pic qui lui correspond est faible. Il semble donc que l'étape B ait disparu aux recouvrements en oxyde superficiel élevés.

Une évolution au cours du temps de l'oxyde superficiel, quel que soit le taux de recouvrement atteint, a été constatée avec les trois orientations principales mais seulement au contact de solution acide : le potentiel du maximum de courant des courbes obtenues sans réduction de l'oxyde superficiel (arrêt du balayage cathodique à un potentiel où la réduction est pratiquement nulle) se déplace vers des valeurs plus cathodiques (*fig.* 6) [courbe 1 (590 $\mu C/cm^2$), 2 (590 $\mu C/cm^2$), 3 (570 $\mu C/cm^2$), 4 (485 $\mu C/cm^2$)] et l'amplitude du pic de courant croît (courbe 1, 2 et 3) puis décroît (courbe 4) [la courbe 4 correspond à un arrêt de 27 mn au potentiel de + 1,04 V/(e. c. s.)]; or la variation de (E_m) vers des valeurs plus cathodiques dans ce cas, ne peut être due à la présence de l'étape B comme on l'a signalé au paragraphe précédent, car le potentiel (E_m) des courbes enregistrées après réduction partielle de l'oxyde superficiel garde une valeur constante quand le recouvrement diminue (*fig.* 6, courbes 5, 6, 7, 8 et 9). La variation de (E_m) et l'accroissement de l'amplitude du courant au cours du temps traduisent une évolution de l'oxyde superficiel vers un état plus stable; cette évolution de l'oxyde, déjà observée avec d'autres métaux que l'or (platine, palladium), peut être expliquée par un renforcement de la liaison métal-oxygène dû à un réarrangement de l'oxyde superficiel [([3]), ([4]), ([6])].

La réduction des composés superficiels formés anodiquement au cours d'un balayage en potentiel sur des électrodes d'or d'orientation {110}, {100} et {111} au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique a lieu en trois étapes. Cependant à recouvrements élevés, on n'observe plus que deux étapes avec les trois plans au contact d'une solution d'acide sulfurique. On peut penser que les trois étapes correspondent à la réduction des composés oxygénés de valence I, II et III de l'or, présents simultanément à la surface de l'électrode. Dans le cas où il n'y a plus que deux étapes de réduction, on peut penser qu'au cours de l'oxydation anodique, conduisant à des recouvrements élevés, le composé de valence II disparait au profit du composé de valence III et la présence du composé de valence II provenant de la réduction du composé de valence III n'est pas alors décelée sur la courbe de réduction I (E).

(*) Séance du 6 décembre 1972.

([1]) M. Sotto, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1776.
([2]) M. R. Tarasevich et K. A. Radyushkirwa, *Soviet Electrochem.*, 6, 1970, p. 786.
([3]) V. I. Tikhomirova, A. I. Oshe, V. S. Bagotskii et J. C. I. Luk'Yanycheva, *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, 159, n° 3, 1964, p. 664.
([4]) M. R. Tarasevich, V. A. Bogdanovskaya et V. C. Vilinskaya, *Elektrokhimia*, 8, n° 1, 1972, p. 89.
([5]) G. Gruneberg, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 339.
([6]) J. W. Schultze et J. K. Vetter, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 75, n° 5, 1971, p. 470.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Impédance du système à états stationnaires multiples : activation-passivation du fer en milieu acide.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin, Claude Gabrielli, Michel Keddam** et **Hisasi Takenouti**, présentée par M. Jean Wyart.

On propose un modèle de couplage dissolution-passivation-diffusion conduisant à des états stationnaires multiples. On trouve une similitude entre le comportement prévu par ce modèle et les propriétés de l'interface fer-acide sulfurique.

On sait qu'en régulant la polarisation de l'interface fer-acide sulfurique avec un dispositif à résistance interne négative, il est possible, dans le domaine de transition activité-passivité, d'établir pour un potentiel donné trois états stationnaires correspondant à trois densités de courant différentes [(1), (2)]. Une étude de l'influence du transport de matière, effectuée à l'aide d'une électrode à disque tournant, nous a conduits à supposer qu'un couplage diffusion-réactions hétérogènes joue un rôle déterminant dans l'établissement de ces états stationnaires multiples (3). Le but de cette Note est de proposer un modèle en accord avec cette hypothèse et de le tester en analysant l'impédance de l'interface.

1. Modèle de couplage diffusion-réactions hétérogènes, conduisant a des états stationnaires multiples. — On considère le schéma réactionnel suivant :

(I) $$M + S \overset{K_1}{\rightarrow} P + me^-$$

(II) $$M + 2S \underset{K'_2}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} MS_2 + ne^-$$

S étant la substance réagissant sur le métal M. La réaction (I) est du premier ordre en S et donne le produit de réaction P en solution. La réaction (II) est du second ordre en S et donne le produit passivant MS_2 adsorbé à la surface de l'électrode. Dans le cas du comportement anodique du fer en milieu acide, si S désigne l'hydroxyle OH^-, (I) est le processus global de dissolution selon un mécanisme non catalytique (4) et (II) la passivation du fer (5).

On supposera comme précédemment [(4), (5)] que :

— les constantes de vitesse électrochimiques obéissent à la loi de Tafel :

$$K_i = k_i\, e^{b_i V_A} \quad \text{pour les réactions anodiques,}$$

$$K'_j = k'_j\, e^{-b'_j V_A} \quad \text{pour les réactions cathodiques;}$$

— le recouvrement θ par MS_2 vérifie les conditions de l'isotherme de Langmuir;

— la substance S, de concentration S à l'interface et S_0 dans la solution, est transportée par diffusion avec le coefficient de diffusion D à travers la couche de Nernst d'épaisseur δ_N.

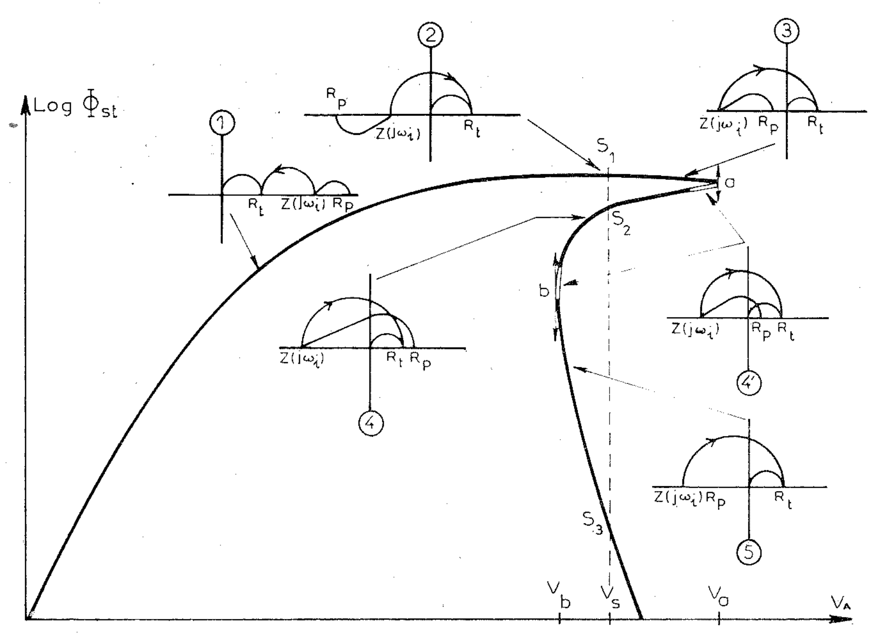


Fig. 1. — Courbe flux stationnaire Φ_{st}-tension anodique V_A en coordonnées semi-logarithmiques. Diagrammes représentant l'impédance donnée par l'expression (3) en parallèle avec une capacité de double couche.

a. Courbe flux-potentiel. — Les bilans portant sur M S_2 et S conduisent à deux expressions du flux stationnaire Φ_{st} de S obtenues, l'une à partir des réactions (I) et (II) :

$$\Phi_{st} = \frac{K_1 K'_2 S}{K_2 S^2 + K'_2}, \tag{1}$$

l'autre à partir du transport de matière :

$$\Phi_{st} = \frac{D}{\delta_N}(S_0 - S). \tag{2}$$

En égalant (1) et (2), on obtient une équation du troisième degré en S. Pour des valeurs convenables des paramètres, il existe un domaine de potentiel où cette équation a trois racines réelles. Lorsque ces conditions sont réalisées, on obtient une courbe $\Phi_{st}(V_A)$ dont la figure 1 donne un exemple. Pour V_s, tel que $V_a \leqq V_s \leqq V_b$, il y a trois racines S_1, S_2, S_3 auxquelles correspondent trois valeurs de Φ_{st}. Le couplage entre la diffusion et les réactions se manifeste à la fois par un flux limite (palier de diffusion) et par la branche *a-b*.

b. Impédance complexe. — En linéarisant les équations du bilan de M S_2 et de S pour des perturbations sinusoïdales de pulsation ω, l'expression

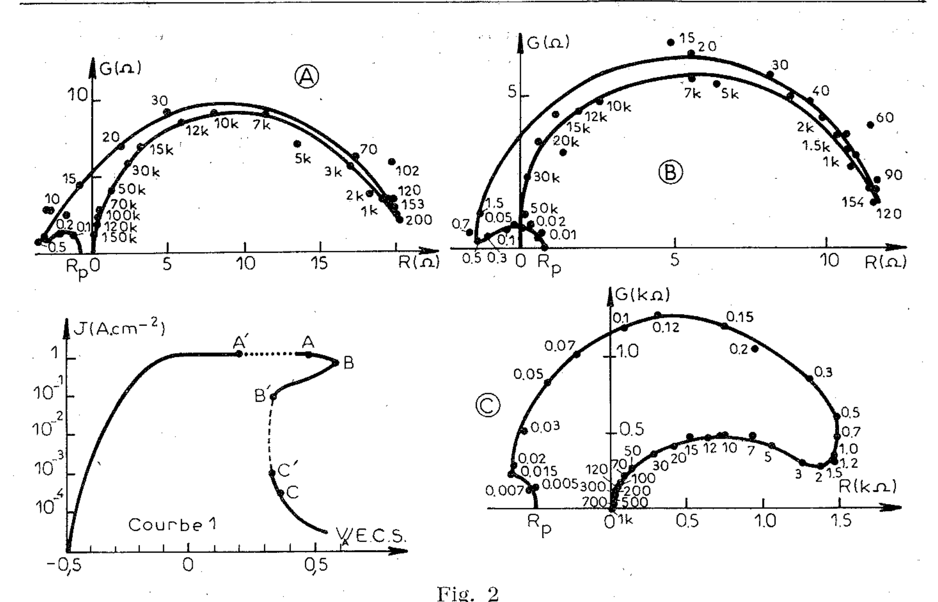


Fig. 2

Courbe 1 : Courbe densité de courant J-tension anodique V_A en coordonnées semi-logarithmiques et rapportée à la surface active du disque tournant. (A), (B), (C) : diagrammes d'impédance $R - jG$ paramétrés en hertz, relevés aux points A, B, C de la courbe 1. Diagrammes (A) et (B) : électrode annulaire de diamètres intérieur 3,5 mm et extérieur 5 mm, tournant à 750 tr.mn^{-1}. Diagramme (C) : électrode à disque de diamètre 5 mm tournant à 750 tr.mn^{-1}.

de l'impédance $Z(j\omega)$ en chaque point de la courbe $\Phi_{st}(V_A)$ s'exprime par

$$(3)\qquad \frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{K_1 S b_1 + K_2 S^2 (b_2 + b'_2) - \dfrac{K_2 S^2 (K_1 S + K_2 S^2 + K'_2)(b_2 + b'_2)}{j\omega + K_2 S^2 + K'_2}}{\dfrac{K_2 S^2}{K'_2} + 1 - \dfrac{1}{E(j\omega)}\left(K_1 + 2 K_2 S - \dfrac{2 K_2 S (K_1 S + K_2 S^2 + K'_2)}{j\omega + K_2 S^2 + K'_2}\right)},$$

où

$$E(j\omega) = -\left(\frac{\delta_N}{D}\,\frac{\operatorname{th}\sqrt{\dfrac{j\omega\delta_N^2}{D}}}{\sqrt{\dfrac{j\omega\delta_N^2}{D}}}\right)^{-1}$$

représente la contribution du transport de matière avec les conditions aux limites précisées plus haut. Dans l'approximation :

$$(4)\qquad \frac{D}{\delta_N^2} \ll \omega_i \ll K_2 S^2 + K'_2,$$

il est possible de déterminer à partir de (3) les valeurs relatives et les signes de $Z(0) = R_p$, $Z(j\omega_i)$ et $Z(j\infty) = R_t$ et, par conséquent, l'allure des diagrammes d'impédance dans le plan complexe, en fonction du paramètre fréquence. On peut prévoir six types de diagrammes : ils sont donnés sur la figure 1, les flèches indiquant le sens d'accroissement de la fréquence. D'après ([1]), la résistance de polarisation R_p correspond à la limite de

l'impédance de diffusion à fréquence nulle, tandis que la résistance de transfert R_t correspond à la limite de l'impédance de réaction à fréquence infinie.

2. COMPARAISON AVEC LE COMPORTEMENT DE L'INTERFACE FER-ACIDE SULFURIQUE. — La courbe 1 de la figure 2 donne la variation de la densité de courant J en fonction de la tension anodique V_A à l'interface fer-acide sulfurique (H_2SO_4 2 N; désoxygéné; température : 25°C). Elle est déduite d'une courbe courant-tension I (V) relevée avec une électrode à disque en fer Johnson-Matthey, de diamètre 5 mm et tournant à 750 tr.mn^{-1}. V_A est obtenu en déduisant la chute ohmique et l'intensité est rapportée à l'unité de surface de la zone annulaire active de l'électrode ([2]). Entre A et A', le courant présente des fluctuations et entre B' et C', l'état du système n'a pu être régulé avec le dispositif utilisé. La valence de dissolution du fer étant constante et égale à 2 ([3]), la courbe 1 représente la variation du flux de fer passant en solution en fonction de la tension. Cette courbe est bien comparable à la courbe Φ_{st} (V_A) donnée sur la figure 1.

L'impédance complexe de l'interface a déjà été étudiée ([4]) pour des tensions anodiques inférieures à celles du point A'. Depuis, nous avons effectué des mesures dans le domaine des états stationnaires multiples en opérant soit avec une électrode annulaire identique à la zone active du disque lorsqu'il est placé dans les mêmes conditions de polarisation, soit avec une électrode à disque quand la surface est uniformément attaquée. A titre d'exemple, on donne sur la figure 2 trois diagrammes dans le plan complexe (R, $-j$ G), relevés respectivement aux points A, B et C de la courbe 1. On remarquera la similitude entre ces diagrammes et les diagrammes 3, 4' et 5 prévus par le modèle (*fig.* 1). Cependant, l'apparition d'une constante de temps au-dessous de 0,015 Hz sur le diagramme C indique que le schéma réactionnel est un peu plus complexe que celui proposé ici. Cela est conforme aux données récentes sur la passivation du fer ([6]).

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) C. GABRIELLI, M. KEDDAM et J. C. LESTRADE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1428.

([2]) C. GABRIELLI, M. KEDDAM, J. C. LESTRADE et H. TAKENOUTI, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 123.

([3]) I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, J. C. LESTRADE et H. TAKENOUTI, *J. Electrochem. Soc.*, 119, n° 12, 1972, p. 1632.

([4]) I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.*, 117, n° 8, 1970, p. 1052.

([5]) I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 177.

([6]) J. O'M BOCKRIS, M. A. GENSHAW, V. BRUSIC et H. WROBLOWA, *Electrochimica Acta*, 16, 1971, p. 1859.

Groupe de Recherche
« Physique des Liquides et Électrochimie »
du C. N. R. S.,
associé à l'Université
Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

PHOTOCHIMIE. — *Photo-oxydation de l'histidine et de la tyrosine en présence de tryptophane : intervention de l'oxygène singulet.* Note (*) de MM. Paul Walrant, René Santus et Marc Bazin, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'oxydation photosensibilisée de l'histidine et de la tyrosine en présence de tryptophane. Le sensibilisateur est probablement la formyl-cynurénine qui résulte de la photooxydation du tryptophane. Cette photooxydation sensibilisée se fait *via* l'oxygène singulet.

Introduction. — La photoinactivation des enzymes par le rayonnement ultraviolet de la raie du mercure à 2 537 Å a été reliée principalement à la rupture de liaisons —S—S— des résidus cystinyle. Il est apparu que la présence ou l'absence d'oxygène n'avait pas d'influence appréciable sur les rendements quantiques d'inactivation [1]. Cependant l'étude de la photoinactivation de l'anhydrase carbonique bovine (A. C. B.) entreprise dans notre laboratoire a montré que, dans le cas de cette enzyme, dépourvue de résidus cystinyle ou cystéinyle, en utilisant des longueurs d'ondes d'excitation ultraviolette absorbées exclusivement par les résidus tryptophanyle et tyrosyle.

— le rendement quantique de photoinactivation est multiplié par 7 en présence d'oxygène;

— un effet photodynamique intrinsèque se produit sur les résidus histidyle et tyrosyle à partir de l'excitation de résidus tryptophanyle.

Ces observations faites sur l'A. C. B. et non précédemment observées sur d'autres enzymes nous ont amenés à reconsidérer le problème de façon plus simple; nous avons étudié l'action de l'ultraviolet ($\lambda > 280$ nm) sur des mélanges oxygénés de tryptophane et d'histidine, de tryptophane et de N-acétyl-tyrosine-amide et sur des solutions de tryptophane.

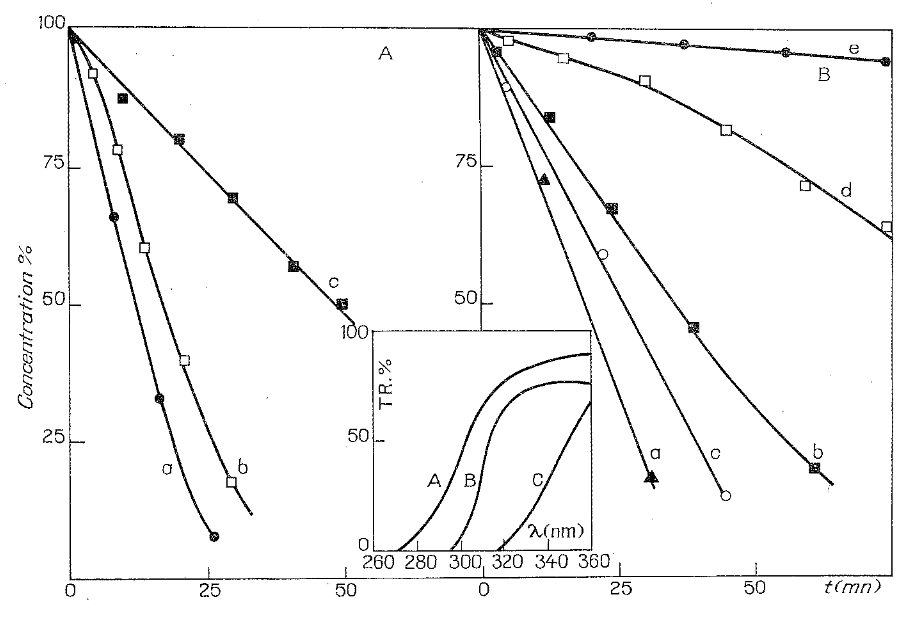
Dans la présente Note, nous montrons que l'oxydation photosensibilisée de l'histidine ou de la tyrosine se produit par un mécanisme impliquant probablement l'oxygène singulet et que la photosensibilisateur est sans doute l'un des produits de photooxydation du tryptophane, la formyl-cynurénine.

Méthodes expérimentales. — Les solutions d'acides aminés (2.10^{-4} M) ont été préparées dans du tampon phosphate pH 7,6 ou du tampon borate pH 11,8 de force ionique $\Gamma/2 = 0,15$ M.

Les irradiations réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure « Osram » HBO 200 W ont été effectuées à 25°C sous agitation et barbottage de O_2 permanents. Trois filtres passe-haut en longueur d'onde ont été utilisés (*fig.* 1, médaillon). Les doses sont exprimées en minutes d'irradiation (corrigées pour les changements de volume) : une minute correspond à l'absorption initiale de 1,3 photons par molécule de tryptophane dans une solution $2,10^{-4}$ M à pH 7,6, le filtre A étant interposé.

Les dosages chimiques en acides aminés intacts ont été faits par la méthode de Spies et Chambers [2] pour le tryptophane (TRP) et de Sokolowsky et Vallee [3] pour le N-acétyl-tyrosine-amide (TYR) et l'histidine (HIS).

RÉSULTATS. — 1. Comme il est bien connu [4] l'irradiation ultraviolette du TRP en milieu neutre ou alcalin en présence de O_2 provoque l'apparition d'une nouvelle espèce chimique : celle-ci présente le maximum



Médaillon : Transmittance des filtres.

Fig. 1 A. — Évolution de la concentration en TRP sous irradiation à pH 11,8 (concentration initiale : 2.10^{-4} M) avec filtre A (*a*), filtre B (*b*), filtre C, et en présence de 2.10^{-4} M (en TRP) photooxydé à pH 7,6 (*c*).

Fig. 1 B. — Évolution de la concentration en TRP (*a* et *b*) et en HIS (*c*, *d*, *e*) sous irradiation (filtre A) du mélange TRP + HIS à pH 7,6 dans D_2O (*a* et *c*), dans H_2O (*b* et *d*), dans H_2O en présence de NaN_3 10^{-2} M.

d'absorption à 320 nm caractéristique de la formyl-cynurénine [5]. L'existence de deux points isobestiques à 270 et 290 nm lors de l'irradiation à pH 7,6 montre que dans ces conditions, il n'y a probablement formation que d'un seul produit oxydé absorbant à plus grande longueur d'onde que le TRP. La vitesse de destruction du TRP n'est pratiquement pas influencée par la présence d'un autre acide aminé, HIS ou TYR.

L'utilisation successive des deux filtres optiques A et B (*fig.* 1, médaillon) permettant l'absorption de doses de photons par minute dans le rapport 10 : 2,5 (A : B) par le TRP à pH 11,8 démontre que les vitesses de disparition du TRP sont loin d'être dans ce rapport (*fig.* 1 A). De plus,

l'irradiation à pH 11,8 à travers le filtre C (dans ce cas aucun photon n'est absorbé par le TRP) d'une solution 2.10^{-4} M en TRP et 2.10^{-4} M en TRP préalablement photooxydé à pH 7,6 produit une disparition effective du TRP (*fig* 1 A).

2. L'irradiation en présence de TRP, de solutions oxygénées de TYR ou de HIS conduit à la photooxydation de ces acides aminés (*fig.* 2). Des solutions de TRP et HIS irradiées sous N_2 ou d'HIS seule irradiée sous O_2 ne conduisent à aucune destruction d'HIS. De même, la présence de TRP dans des solutions oxygénées neutre ou basique de TYR augmente

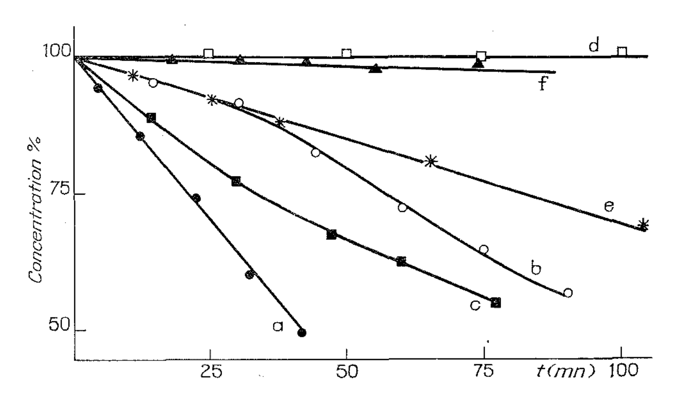


Fig. 2. — Évolution de la concentration en HIS (*a*, *b*, *c*, *d*) dans le mélange HIS + TRP sous irradiation (filtre A) à pH 11,8 (*a*), à pH 7,6 (*b*), à pH 7,6 TRP photooxydé préalablement (*c*), sous N_2 (*d*).

Évolution de la concentration en TYR (*e*, *f*) en présence de TRP à pH 7,6 (*e*), seule à pH 7,6 (*f*).

considérablement les vitesses de destruction du TYR (*fig.* 2). Il est facile de constater que les vitesses *spécifiques* de disparition d'HIS, de TYR ou de TRP augmentent avec le temps d'irradiation.

3. L'irradiation à pH 7,6 d'HIS en présence de TRP préalablement photooxydé a pour effet une disparition plus rapide d'HIS qu'en présence de TRP initialement intact (*fig.* 2). Il en va d'ailleurs de même pour le TYR. Ceci nous conduit à penser que le photosensibilisateur est la formylcynurénine, produit d'oxydation majeur du TRP dans les conditions expérimentales présentes.

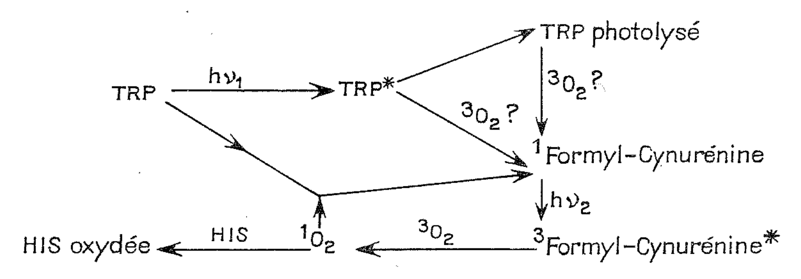
4. Le rôle essentiel de l'oxygène excité singulet $^1O_2$ dans ces réactions peut être mis en évidence par les tests suivants :

— l'irradiation d'un mélange TRP-HIS en solution dans D_2O conduit, toutes les conditions expérimentales étant égales par ailleurs, à une exaltation considérable de la vitesse de disparition du TRP et de HIS par rapport à celle obtenue dans H_2O (*fig.* 1 B);

— par contre, 10^{-2} M d'azoture de sodium (NaN_3) ralentit vivement la vitesse de photooxydation de HIS.

On sait que D_2O allonge le temps de vie de $^1O_2$ et que NaN_3 l'abrège (6). Ceci démontre bien l'intervention de l'oxygène singulet dans le mécanisme des réactions étudiées.

Conclusion. — Les expériences de photooxydations sensiblisées d'acides aminés en présence de TRP présentées ici sont compatibles avec le schéma réactionnel suivant :



On reconnaît dans ces phénomènes une parenté frappante avec l'effet photodynamique classique (7), utilisant un colorant comme accepteur initial de lumière. Une certaine unité peut ainsi être trouvée entre l'action directe de l'ultraviolet et l'action de la lumière visible, en présence d'un colorant, sur les protéines. L'extension de ces études à des dérivés soufrés et à des systèmes plus structurés comme des peptides ou des enzymes est en cours dans ce laboratoire. Ces résultats seront publiés prochainement.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) K. C. Smith et Ph C. Hanawalt, dans *Molecular Photobiology*, 1969, Academic Press, New York and London, p. 89.

(2) J. R. Spies et D. C. Chambers, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1249.

(3) M. Sokolowsky et B. L. Vallee, *Biochemistry*, 5, 1966, p. 3574.

(4) A. D. Mc Laren et D. Shugar, dans *Photochemistry of Proteins and nucleic acids*, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 101.

(5) A. H. Mehler et W. E. Knox, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 431.

(6) R. Nilsson, P. B. Merkel et D. R. Kearns, *Photochem. Photobiol.*, 16, 1972, p. 117.

(7) J. D. Spikes et M. L. Mac Knight, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 171, 1970, article 1, p. 149.

Laboratoire de Biophysique,
Muséum national d'Histoire naturelle,
61, *rue Buffon,*
75005 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les possibilités de purification du cérium par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Gilles Revel, Jean-Louis Pastol, Jean-Claude Rouchaud** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions expérimentales dans lesquelles la fusion de zone peut être appliquée efficacement à la purification du cérium sont étudiées. L'élimination des impuretés au cours des essais a été contrôlée par une méthode d'analyse par activation. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'abaisser la concentration en fer dans le cérium jusqu'à des valeurs de $0{,}07.10^{-6}$.

Les impuretés, notamment le fer, ont une très forte influence sur les propriétés physiques et plus particulièrement magnétiques du cérium.

En vue de l'application de la méthode de la fusion de zone à la purification du cérium, nous avons calculé les coefficients de partage théorique d'un certain nombre d'éléments métalliques entre les phases solide et liquide de cette lanthanide. Les résultats du calcul permettent de présumer l'efficacité de la fusion de zone pour l'élimination de ces impuretés et plus particulièrement du fer. La grande réactivité du cérium rend la mise en œuvre de la technique de fusion particulièrement délicate. Le choix du creuset et de l'atmosphère entourant le barreau est primordial.

La fusion des métaux lanthanidiques est habituellement faite dans des creusets en métal réfractaire : Mo, Ta, W, ... [(1) à (4)]. En dessous de 1000°C, l'attaque de ces métaux par le cérium liquide est peu importante. Des analyses faites après des fusions de plusieurs jours, à des températures de 800, 900 et 1000°C et sous atmosphère inerte, fusions suivies d'un refroidissement lent, ne mettent en évidence aucune pollution des échantillons par Mo, Ta ou W.

Par contre, le cérium fondu mouille les métaux et remonte le long des parois du creuset au cours de la fusion ce qui crée un risque de débordement et de pollution. Ce phénomène est particulièrement prononcé avec les creusets de tantale. Pour les trois métaux envisagés (Mo, Ta, W), il est impossible de démouler le barreau de cérium sans détruire la nacelle ce qui est très onéreux, surtout si le creuset est en tungstène. Ces considérations nous ont amenés à choisir une nacelle en cuivre refroidie par une circulation d'eau (5). Ce choix impose l'utilisation d'un chauffage par induction de courant haute fréquence. Nous avons vérifié d'une part, que le cérium n'adhère absolument pas au creuset et qu'aucune pollution en cuivre n'est décelable; d'autre part, que les coefficients d'élimination obtenus après un traitement de 10 passages de zone en nacelle refroidie sont comparables à ceux obtenus après un traitement identique effectué en nacelle de tantale, la fusion de zone étant alors réalisée par un four à résistance.

La grande affinité du cérium pour l'oxygène impose soit une atmosphère inerte, soit le vide. Nous avons fait des essais sous argon purifié et sous un vide de 10^{-5} Torr. Les résultats obtenus ne montrent pas d'avantage décisif pour l'une ou l'autre des méthodes en ce qui concerne l'élimination des impuretés métalliques mais le vide permet d'éviter les décharges électriques et d'augmenter ainsi la puissance du chauffage haute fréquence pour fondre une quantité plus importante de métal.

La vitesse de déplacement de la zone fondue doit être suffisamment lente pour permettre la diffusion des impuretés. Le fer, par exemple, a un coefficient de partage théorique égal à 0,18. Son coefficient de partage effectif varie de 0,25 à 0,5 lorsque la vitesse de déplacement de la zone varie de 1,3 à 4,6 cm/h. Par ailleurs, un grand nombre d'éléments (Sc, Y, La, Gd, Th, ...) ont avec le cérium un coefficient de partage théorique supérieur à l'unité. Aussi, nous avons choisi 1,3 cm/h comme vitesse de déplacement, ce qui nous permet de faire un passage par jour sur des barreaux de 25 cm de long. Le traitement de purification consiste en deux séries de passages. Entre ces deux séries la partie la plus impure du lingot, la « queue » du barreau, est remplacée par du métal provenant d'un traitement précédent ce qui évite la saturation en impureté de la deuxième moitié du barreau et permet ainsi de poursuivre l'élimination des impuretés directes de la première.

La purification est contrôlée par une méthode d'analyse par activation neutronique spécialement mise au point pour cette étude ([6]). Il est actuel-

TABLEAU

Métal A : Cérium élaboré électrolytiquement de pureté nominale : 99,5.
Métal B : Cérium affiné par distillation de pureté nominale : 99,9.

			Concentrations exprimées en 10^{-6} poids						
			Métal B						
				Après 6 passages de zone			Après 6 + 6 passages de zone		
([a])	([b])	Métal A	Avant purification	Tête +20	Tête +100	Tête +226	Tête +20	Tête +100	Tête +227
Co...	0,6	0,7 à 0,9	0,01-0,04	$\leqq$0,002	$\leqq$0,002	0,7	$\leqq$0,001	$\leqq$0,001	0,02
Cu...	0,1	7 à 10	4	1,4	1,2	7,6	0,08	1	–
Fe...	0,18	500 à 100	150 à 200	3	17	420	$\leqq$0,07	$\leqq$0,07	13
Hf...	–	5 à 10	$\leqq$0,005	–	–	–	$\leqq$0,005	–	–
Mn...	0,35	200 à 250	45	5,3	11	30	2	1,5	2,6
Sc...	4	0,5	–	0,03	–	0,03	0,02	–	0,015
Ta...	–	0,15	$\leqq$0,005	–	–	–	$\leqq$0,005	–	–
Th...	4	1,6	0,6-1,4	1,8	1,2	0,8	2	1,3	1
Zn...	0,1	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	–	–	–	$\leqq$0,001	–	–
W...	–	–	$\leqq$0,001	–	–	–	$\leqq$0,001	–	–

([a]) Élément recherché
([b]) Coefficient de partage théorique

lement possible de doser une dizaine d'éléments parmi lesquels figurent les principaux métaux de transition. Les résultats rassemblés dans le tableau montrent l'efficacité de la méthode de fusion de zone, telle que nous l'avons appliquée, pour l'élimination des impuretés métalliques et plus particulièrement du fer. Il est vraisemblable que cette méthode de purification est peu efficace pour éliminer les lanthanides du cérium; en effet, ces éléments sont en principe des impuretés inverses. Une méthode d'analyse par activation est actuellement à l'étude pour permettre leur dosage.

Les éléments non métalliques (N, O, C, ...) devront être également dosés et si nécessaire éliminés. Toutefois des analyses faites par chromatographie en phase gazeuse (7) nous ont permis de nous assurer qu'il n'y a pas de pollution en carbone au cours des passages de zone faits sous vide.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) F. H. Spedding et A. H. Daane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2783.

(2) F. Gaume-Mahn et M. Blanchard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1082, C. Madej, *Thèse*, Lyon, 1970.

(3) D. H. Denninson, M. J. Tschetter et K. A. Gschneider Jr, *J. Less Commen. Metals*, 11 (6), 1966, p. 423.

(4) V. M. Ammenko, A. A. Kruglykl, V. S. Pavlov et L. N. Merezova, *Isv. Akad. Nauk S. S. S. R. Neorg. Materialy*, 2 (4), 1966, p. 572.

(5) H. F. Sterling et R. W. Warren, *Metallurgia*, 67 (404), 1963, p. 301.

(6) J. C. Rouchaud et G. Revel, *Colloque international du C. N. R. S. sur l'analyse par activation*, Saclay, 2 au 6 octobre 1972.

(7) J. C. Durant, Th. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109. Dosages faits par M. C. Bombard.

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

MÉTALLURGIE. — *Influence du silicium sur la stabilité thermique et sur les paramètres cristallins du carbure ε précipité au cours du revenu de la martensite.* Note (*) de MM. **Alfredo Lorenzo** et **André Simon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons tracé le domaine de stabilité thermique du carbure ε précipité au cours du revenu de la martensite d'alliages Fe-C-Si en fonction de la teneur en silicium. Les paramètres cristallins *a* et *c* de ce carbure hexagonal décroissent jusqu'à une teneur en silicium de l'alliage d'environ 3 %.

Les alliages sont préparés à partir de fer excarbonyle, de carbone pour analyse spectrographique et de silicium à 99,99 %. Les fusions et les coulées sont faites sous vide dans un four à induction. La composition

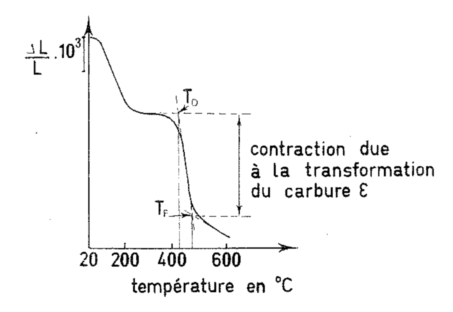


Fig. 1. — Détermination des températures de début (T_D) et de fin (T_F) de transformation du carbure ε sur une courbe dilatométrique différentielle.

des cinq alliages étudiés est donnée dans le tableau I. Pour l'alliage n° 5, nous avons volontairement limité la teneur en carbone car la forte teneur en silicium ne permet pas d'atteindre une dissolution de l'ordre de 1,1 % en carbone dans l'austénite.

Tableau I

Alliages	1	2	3	4	5
% C en poids	1,05	1,12	1,11	1,26	0,75
% Si en poids	0	0,47	1,50	2,92	4,50

Les échantillons sont austénitisés sous vide à 1100°C pendant 20 mn, trempés à l'eau à 20°C, puis immergés dans l'azote liquide pour réduire la quantité d'austénite résiduelle.

La stabilité thermique du carbure ε est déterminée par la situation dans l'échelle des températures, de la contraction dilatométrique qui accompagne sa décomposition durant le revenu. Les dilatométries sont effectuées à la vitesse de chauffage de 300°C/h. Pour la détermination des températures de début et de fin de transformation à partir de chaque

courbe dilatométrique, nous avons adopté la convention de prendre l'intersection des droites obtenues par prolongation de la courbe dans les zones d'inflexion (*fig.* 1).

Sur la figure 2, nous avons représenté la variation de la température de début et de fin de décomposition du carbure ε en fonction de la teneur en silicium. La stabilité thermique du carbure ε augmente rapidement jusqu'à une teneur en silicium de l'ordre de 2 % puis beaucoup plus

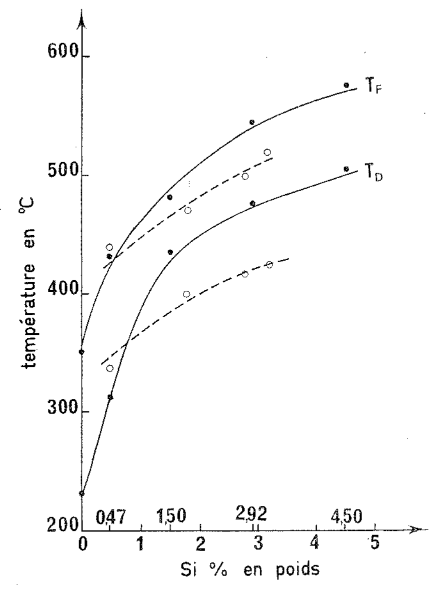


Fig. 2. — Courbes de variation des températures de début et de fin de décomposition du carbure ε en fonction de la teneur en silicium.

● Nos valeurs pour l'alliage Fe-C.

○ Valeurs de J. Pomey pour un alliage à 1,4 % C, 0,7 % Mn et 0,5 % Ni.

lentement. A titre de comparaison, nous donnons également sur la figure 2, les valeurs obtenues par J. Pomey [1] sur des aciers à 1,4 % C, 0,7 % Mn et 0,5 % Ni et contenant différentes teneurs en silicium.

La détermination des paramètres cristallins du carbure ε est rendue très délicate par la grande finesse des particules précipitées [2]. Aussi avons-nous, pour chaque teneur en silicium, déterminé la température de revenu qui donne les plus grosses particules tout en évitant un début de décomposition du carbure ε. Les mesures de paramètres ont été effectuées par diffraction des rayons X lorsque la taille des particules le permettait ou par diffraction des électrons au microscope et diffractographe électronique. Les seules raies de diffraction du carbure ε mesurables sur tous les diffractogrammes sont les raies (10.1), (10.2), (11.0) et (10.3) [3].

La figure 3 donne la variation des paramètres a et c et du rapport c/a en fonction de la teneur en silicium de l'alliage. La décroissance des paramètres a et c est sensiblement linéaire jusqu'à environ 3 % de silicium. Le rapport c/a croît jusqu'à cette même valeur. La mesure du paramètre sur l'alliage à 4,5 % de silicium est peu précise du fait de l'extrême finesse des particules de carbure ε dans ce cas.

La variation des paramètres cristallins du carbure ε ainsi que l'augmentation de sa stabilité thermique peuvent être rattachés au fait que le silicium est bien présent dans le carbure ε et que sa teneur varie avec

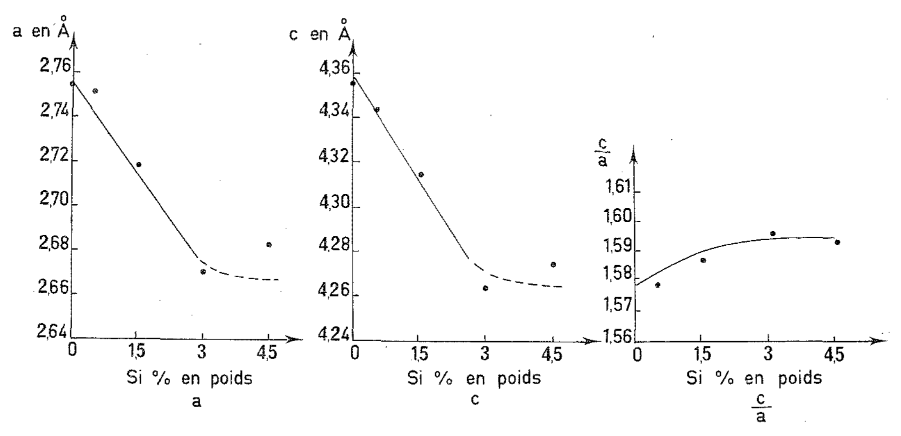


Fig. 3. — Variations des paramètres a, c et du rapport c/a du carbure ε en fonction de la teneur en silicium.

celle de l'alliage. Une analyse chimique effectuée sur le carbure ε extrait de l'alliage à 1,5 % de silicium et de la cémentite formée après la décomposition du carbure ε donne les résultats présentés dans le tableau II. Dans le carbure ε la teneur en silicium est pratiquement celle de l'alliage à partir duquel il précipite alors que la cémentite ne contient pratiquement pas de silicium.

Tableau II

	C (%)	Si (%)	Fe (%)
Carbure ε	7,06	1,5	72
Cémentite	5,5	Traces	80

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(¹) J. Pomey, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 62, n° 6, 1966, p. 509-532.
(²) A. Simon, *Thèse d'État*, Nancy, 1972.
(³) A. Lorenzo, *D. E. A.*, Nancy, octobre 1971.

Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E.N.S.M.I.M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence d'un second système de glissement facile dans un élément rhomboédrique pseudo-cubique : le bismuth.* Note (*)
de Mlle **Bernadette Legros**, MM. **Guy Alcouffe** et **Lucien Lafourcade**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La structure cristalline A_7 caractérisant les éléments semi-métalliques du groupe V_B présente la particularité d'être très proche d'une structure cubique simple. Nous avons effectivement mis en évidence, dans le bismuth, un second type de glissement facile, celui des plans { 100 }. L'étude a été menée sur des monocristaux soumis à des essais de traction (à l'aide d'une machine à cardans spécialement mise au point) ainsi que sur des lames amincies par électrolyse et examinées en microscopie électronique.

Des travaux récents tels que ceux publiés sur le mercure [1], l'uranium-α [2] ou le tellure [3] témoignent de l'intérêt croissant de l'étude de la cristallographie des modes de déformation des métaux de faible symétrie. Ils s'inscrivent dans une double perspective : 1° l'élaboration d'une théorie des mécanismes de déformation plus générale que la théorie actuelle développée à partir des métaux de structures courantes, 2° l'évaluation des forces relatives des différents types de liaison présents à l'intérieur d'une même structure.

Le type structural A_7 auquel nous nous sommes plus spécialement intéressés présente un attrait particulier dans ce genre d'étude.

1. Caractéristiques de la structure cristalline A_7. — Les propriétés particulières des éléments semi-métalliques du groupe V_B, arsenic, antimoine et bismuth, sont liées à ce type de structure qui leur est pratiquement propre : la structure A_7, dite « arsenic », appartenant au groupe d'espace R $\bar{3}$ *m*. (C'est également celle des phases haute pression de deux autres éléments, le tellure et le phosphore noir ainsi que des alliages et solutions solides, α-GeTe, As-Sb, Bi-Sb, Sb-Sn.)

La maille élémentaire est rhomboédrique et contient deux atomes. On a représenté sur la figure 1 les vecteurs de translation fondamentaux $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ faisant entre eux l'angle α_R et les deux mailles simples dont les origines O_1 et O_2 sont décalées d'une fraction $2u$ du vecteur [111]. Les valeurs des paramètres a_R, α_R et u ont été consignées dans le tableau pour chacun des trois éléments; les valeurs correspondantes du réseau cubique simple, $\alpha_R = 60°$ et $u = 0{,}25$ en sont très proches. Il en résulte que l'espacement des plans (111) perpendiculaires à l'axe ternaire n'est pas régulier mais alternativement égal aux fractions $[(2/3) - 2u]$ et $[2u - (1/3)]$ du vecteur [111]. On peut décrire cet empilement comme une succession de doubles couches à l'intérieur desquelles chaque atome

possède trois premiers voisins, à une distance d_1, ses trois seconds voisins étant situés dans la double couche adjacente, à une distance d_2 (tableau; *fig.* 2).

TABLEAU

Principaux paramètres cristallins des trois éléments du groupe V_B, *d'après* ([4])

	a_R (Å)	α_R	u	[(2/3) — 2 u]	[2 u — (1/3)]	d_1 (Å)	d_2 (Å)	θ
As.....	4,132	54°13	0,2271	0,2125	0,1208	2,517	3,120	96°64
Sb.....	4,507	57,11	0,2335	0,1997	0,1336	2,908	3,355	95,58
Bi......	4,746	57,23	0,2339	0,1989	0,1344	3,071	3,529	95,48

Cohen, Falicov et Golin ([5]) ont montré que ce réseau pseudo-cubique était une conséquence immédiate de la configuration électronique des éléments du groupe V_B dont la couche externe est occupée par deux électrons s et trois électrons p. Les liaisons existant à l'intérieur d'une double couche auraient pour principale origine le recouvrement des orbitales p^3 provoquant trois liaisons orientées, pratiquement à angle droit (*cf.* θ, tableau); le caractère covalent de ces liaisons s'affaiblit lorsqu'on passe de l'arsenic au bismuth. Quant aux liaisons unissant entre elles les doubles couches, on admet qu'elles sont davantage de type Van der Waals dans l'arsenic et de type métallique dans l'antimoine et le bismuth; elles sont nettement plus faibles que les précédentes ainsi qu'en témoigne la facilité du clivage des plans (111).

Des trois éléments considérés, l'arsenic est celui dont le réseau présente la plus grande distorsion par rapport au réseau cubique simple : le caractère lamellaire de sa structure est effectivement très marqué. Dans le cas de l'antimoine et surtout du bismuth, la différenciation des deux types de liaison étant moins prononcée, il paraissait probable d'observer certains comportements caractéristiques d'une structure cubique simple.

Cette perspective nous a fait entreprendre, dans un premier stade, l'étude de la déformation plastique du bismuth ([6]). (Pour souligner l'analogie des structures A_7 et cubique, nous avons utilisé le système de référence O_1XYZ de la figure 1 : il est défini à partir d'une maille pseudo-cubique à faces centrées, de paramètres $a = 6{,}572$ Å et $\alpha = 87{,}54$. Il faut noter

EXPLICATION DES PLANCHES

Planche I

Fig. 1. — Mailles rhomboédriques et pseudo-cubiques.

Fig. 2. — Caractère lamellaire de l'empilement des plans (111).

Fig. 3. — Orientation de l'axe des éprouvettes de traction par rapport aux zones de cissions maximales réduites selon les systèmes de glissement les plus probables.

FIG. 1

FIG. 2

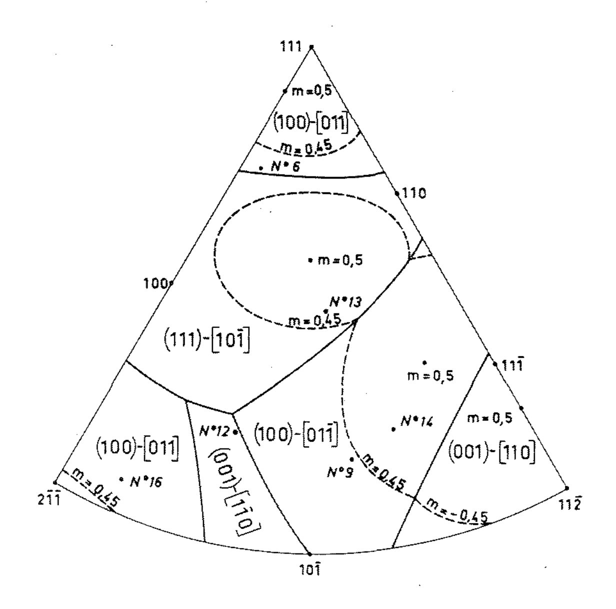


FIG. 3

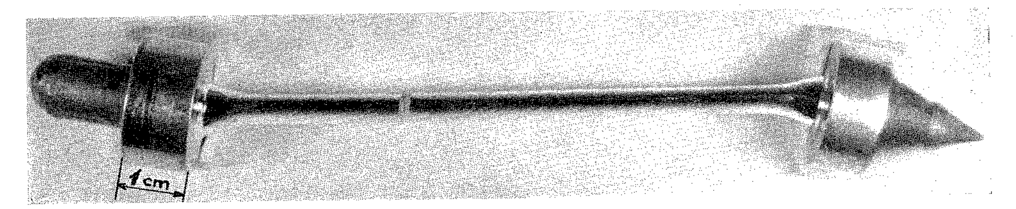
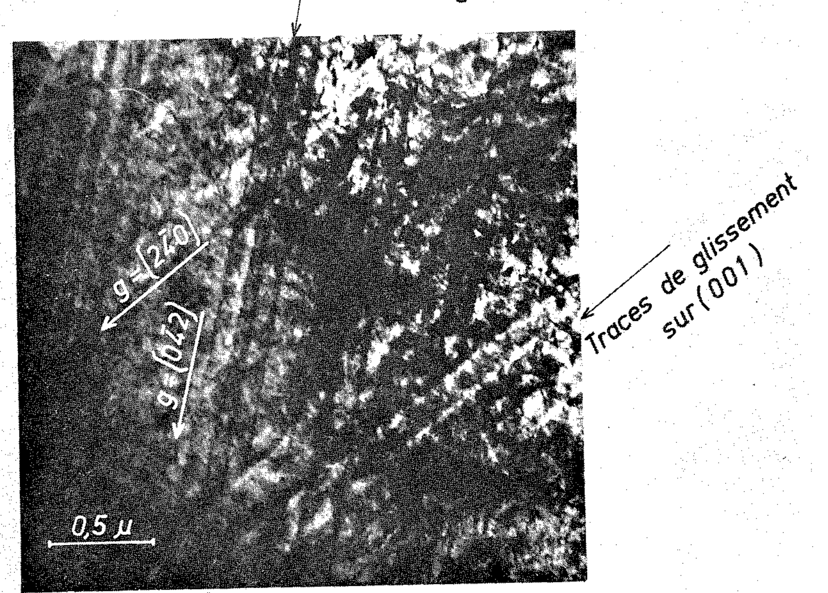

1 cm

Fig. 4


Traces de glissement sur (100)
Traces de glissement sur (001)
g = $[2\bar{4}0]$
g = $[0\bar{4}2]$
0,5 μ

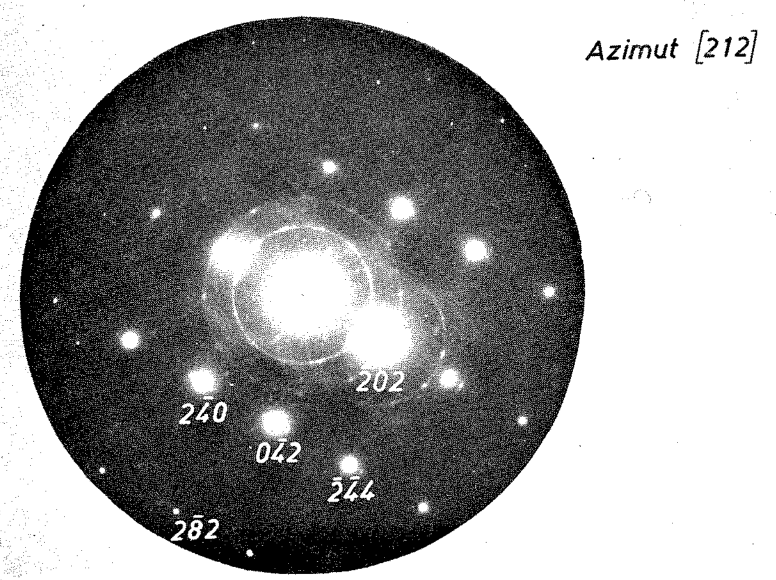

Azimut [212]
202
$2\bar{4}0$
$0\bar{4}2$
$\bar{2}\bar{4}4$
$2\bar{8}2$

Fig. 5

Planche II

Fig. 4. — Échantillon n° 16 déformé de 80 % par glissement simple suivant le système (100)-[011].

Fig. 5. — Traces de glissement de type {100} dans une lame, de plan moyen (212), examinée par microscopie électronique.

la restriction de signe à apporter dans les notations classiques {*hkl*} et ⟨*uvw*⟩ que nous avons conservées.)

2. Déformation plastique du bismuth. — Rappelons que le maclage est un mode de déformation caractéristique dont on a déterminé depuis longtemps les éléments géométriques ([7]) : {110}-⟨$00\bar{1}$⟩.

Le glissement, par contre, n'avait pas encore été étudié de façon systématique et précise. Les seuls éléments de glissement admis avant nos propres travaux étaient les plans (111) et les trois directions les plus denses ⟨$1\bar{1}0$⟩; on signalait aussi parfois les plans {$\bar{1}11$}. [Les travaux cités en ([8]), ([9]) et ([10]) sont parmi les plus caractéristiques.]

A partir de considérations structurales simples (densité atomique, nature et densité de liaisons entre deux plans successifs) on peut cependant prévoir d'autres éléments de glissement facile :

— les plans « rugueux » {100} constitués de deux plans géométriques voisins (rugosité : 5,5 %), plus favorables au glissement que les plans {$11\bar{1}$};

— les directions ⟨110⟩ dont la densité atomique n'est que de 4 % inférieure à celle des directions ⟨$1\bar{1}0$⟩.

Au cours de notre étude expérimentale, nous n'avons jamais observé de glissement sur les plans {$11\bar{1}$} bien que l'orientation de certains de nos échantillons ait été théoriquement favorable à une telle déformation. Par contre, nous avons mis en évidence, outre les éléments classiques (111) et ⟨$1\bar{1}0$⟩, ces nouveaux éléments {100} et ⟨110⟩, en utilisant deux techniques très différentes :

a. L'analyse macroscopique des traces de glissement apparues sur des éprouvettes monocristallines, de section circulaire ou carrée, soumises à des essais de traction à faible vitesse (5.10^{-4} % s^{-1}) à l'aide d'une machine spécialement construite au laboratoire : son dispositif d'ancrage à cardans favorise un état de contrainte homogène en permettant la libre rotation des têtes pour compenser celle du réseau. La détermination des directions de glissement, grâce aux techniques des rayons X, en est facilitée.

Sur la figure 3 on a repéré l'orientation de l'axe des échantillons par rapport aux zones de cissions maximales réduites dans les plans de glissement les plus probables, (111) et {100}, suivant les directions ⟨$1\bar{1}0$⟩

et ⟨110⟩. Le cas de l'échantillon n° 16 est caractéristique : les valeurs les plus importantes du coefficient de Schmid étaient respectivement égales à 0,47, 0,46 et 0,42 pour les systèmes $(11\bar{1})$-$[1\bar{1}0]$, (011)-$[\bar{1}00]$ et (100)-[011]; une déformation de 80 % a cependant eu lieu par glissement simple des plans (100) dans la direction [011], avant la rupture de type fragile (*cf. fig.* 4).

b. La microscopie électronique de lamelles monocristallines amincies par électrolyse ([11]). La présence d'un film résiduel d'oxychlorure de bismuth favorise le contraste des traces de glissement des dislocations rendues mobiles par l'impact du faisceau. Ainsi, dans une lame de plan moyen (212) nous avons pu mettre en évidence des glissements de type {100} (*cf. fig.* 5).

Ce glissement facile des plans {100} est actuellement confirmé par les travaux de Steegmuller et Daniel sur la déformation par compression de monocristaux de bismuth ([12]).

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. S. Abell, A. G. Crocker et D. M. M. Guyoncourt, *J. Mat. Sci.*, 6, 1971, p. 361.
(2) J. S. Daniel, B. Lesage et P. Lacombe, *Acta Met.*, 19, 1971, p. 163.
(3) J. C. Doukhan, *Thèse*, Université de Lille, 1971.
(4) D. Schiferl et C. S. Barrett, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 30.
(5) M. H. Cohen, L. M. Falicov et S. Golin, *I. B. M. J. Res. Dev.*, 8, 1964, p. 215.
(6) B. Legros, *Thèse*, Université de Toulouse, 1972.
(7) O. Mügge, *N. J. Min.*, 1, 1886, p. 183.
(8) M. Georgieff et E. Schmid, *Z. Physik.*, 36, 1926, p. 759.
(9) R. E. Slonaker, M. Smutz, H. Jensen et E. H. Olson, *J. Less-Common Metals*, 8, 1965, p. 327.
(10) L. M. Soyfer et Z. A. Schegoleva, *Fiz. Metal. Metallov.*, 24, 1967, p. 140.
(11) G. Alcouffe, B. Legros et L. Lafourcade, *Microscopie électronique* (Grenoble), II, 1970, p. 317.
(12) C. Steegmuller et J. S. Daniel, *J. Less. Common Metals*, 27, 1972, p. 81.

Laboratoire de Physique structurale,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.,
Cinétique cristallochimique
des couches minces,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'enthalpie de dissociation et de sélectivité des carboxyméthylcelluloses à densité de charge variable.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo**, MM. **Bernard Loiseleur** et **Michel Milas**, présentée par M. Georges Champetier.

Introduction. — Dans ce travail, nous nous proposons de discuter les résultats obtenus par étude microcalorimétrique de la chaleur de dissociation de polyélectrolytes anioniques du type carboxyméthylcellulose (CMC) à degré de substitution variable $(\overline{\text{DS}})$ et de l'influence de la nature de l'ion compensateur sur l'enthalpie d'échange des cations.

La technique de calorimétrie est appliquée depuis peu de temps à l'étude des polyélectrolytes; Dolar [(1), (2), (3)] a étudié les chaleurs de dilution qu'il interprète à l'aide d'un modèle théorique proposé initialement par Lifson et Katchalsky (4); Crescenzi poursuit une étude de l'enthalpie de dissociation et de transition conformationnelle sur différents polyélectrolytes, en particulier sur l'acide polymethacrylique et polyacrylique [(5), (6)]. L'étude de la sélectivité ionique n'a pas été abordée de façon systématique par cette technique; Krakauer a utilisé cette méthode pour étudier la fixation de l'ion Mg^{2+} sur les polynucléotides (7).

Les polyélectrolytes choisis pour ce travail peuvent être considérés comme localement rigides et servir ainsi de modèle pour un traitement théorique; l'ensemble des travaux que nous avons effectués précédemment confirme cette hypothèse.

Rappel théorique. — Si on considère un polyanion hydrophile localement rigide en solution aqueuse, on peut admettre que la variation d'enthalpie totale mesurée dans différentes conditions expérimentales est attribuable à l'enthalpie d'origine purement électrostatique; cette hypothèse est admise par Dolar (2) qui donne pour l'enthalpie électrostatique l'expression suivante :

$$(1)\qquad H_e = \frac{RT}{\lambda}\left[(1+\beta^2)\gamma + \lambda + \ln\frac{(1-\lambda)^2-\beta^2}{1-\beta^2}\right]\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right) + \frac{RT}{2\lambda}\left[1-\beta^2-\frac{2\lambda e^{2\gamma}}{e^{2\gamma}-1}\right]\frac{T}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P.$$

Dans cette expression, λ est le paramètre de charge, β^2 une constante d'intégration introduite dans l'expression du potentiel électrostatique, γ un paramètre directement relié à la concentration du polyélectrolyte. Le traitement est donné pour un modèle de polyélectrolyte à symétrie cylindrique tel qu'il a été initialement décrit par Lifson et Katchalsky (4).

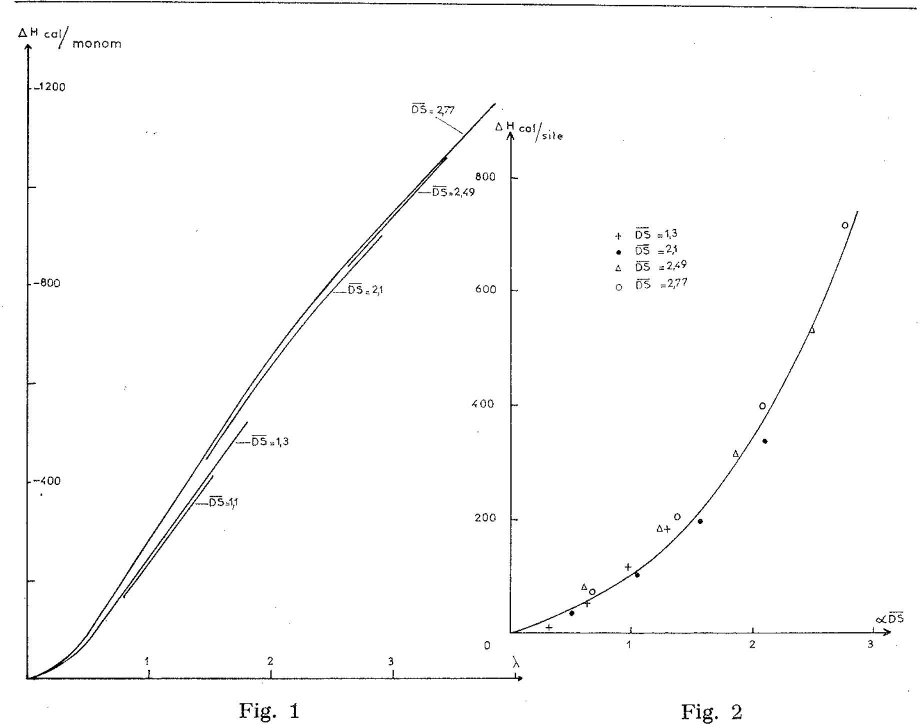


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Valeurs théoriques de l'enthalpie de dissociation des polyanions en fonction du paramètre de charge λ.

Fig. 2. — Étude de la variation de l'enthalpie d'échange ($TEA^+ \rightarrow Li^+$) en fonction de la densité de charge ($\alpha . \overline{DS}$).

Dolar admet que le deuxième terme de l'expression (1) est négligeable, et en conséquence l'interprétation de nos résultats expérimentaux sera faite à l'aide de la relation

$$(1') \left\{ \begin{array}{ll} H_e = \dfrac{RT}{\lambda}\left[(1+\beta^2)\gamma + \lambda + \ln\dfrac{(1-\lambda)^2-\beta^2}{1-\beta^2}\right]\left(1+\dfrac{T}{D}\dfrac{dD}{dT}\right) & \text{pour } \beta \text{ réel} \\ \text{et} & \\ H_e = \dfrac{RT}{\lambda}\left[(1-|\beta|^2)\gamma + \lambda + \ln\dfrac{(1-\lambda)^2+|\beta|^2}{1+|\beta|^2}\right]\left(1+\dfrac{T}{D}\dfrac{dD}{dT}\right) & \text{pour } \beta \text{ imaginaire.} \end{array} \right.$$

Dans cette expression, le terme (T/D) (dD/dT) est pris égal à — 1,372 ([1]). La figure 1 donne les résultats obtenus pour l'enthalpie de dissociation sur des échantillons de CMC à $\overline{DS}$ variables en solution à même concentration en sites ionisables. On constate que, pour une représentation en fonction du paramètre de charge λ, les valeurs sont très proches; en effet, les variations ne reflètent que la variation sur le rayon du volume cellulaire R, c'est-à-dire aussi celle de γ.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les enthalpies sont mesurées à 25°C à l'aide d'un microcalorimètre Calvet; les valeurs sont obtenues pour des solutions de concentration 10^{-2} N en polyélectrolyte et exprimées en calories par site équivalent ionisable.

La chaleur de dissociation est déterminée à partir de la rétrogradation de l'ionisation sur le sel TEA-CMC par l'acide fort HCl en excès; on choisit l'ion tétraéthylammonium comme ion de référence en admettant qu'il n'y a pas de fixation spécifique; ceci a été démontré par absorption d'ondes ultrasonores [8].

L'enthalpie de sélectivité est mesurée par addition d'un sel XCl sur le sel TEA-CMC. Les CMC étudiées ont des $\overline{DS}$ de 1,1; 1,3; 2,10; 2,49 et 2,77.

Les techniques expérimentales utilisées ont été décrites et discutées par ailleurs [9].

Les enthalpies de dissociation que nous avons obtenues sont données ci-dessous; dans le tableau 1, nous faisons figurer également les enthalpies d'échange pour les couples TEA → Li.

TABLEAU I

$\overline{DS}$	1,1	1,3	2,1	2,49	2,77
λ	1,52	1,79	2,90	3,43	3,82
ΔH_{diss} (cal/site)	—645	—650	—890	—815	—960
ΔH_{diss} (calculées)	—375	—399	—428	—427	—423
$\Delta H_{éch}$ (TEA → Li)	0	+181	+340	+580	+718

L'énergie d'échange correspond, avec l'ion Li^+, à la formation de paires d'ions par un processus endothermique; la figure 2 met nettement en évidence l'influence de la densité de charge sur la sélectivité ionique; ce type de courbe a été obtenu précédemment par conductométrie [10] et absorption ultrasonore [8].

Nous avons également montré que l'augmentation de la force ionique du milieu, quelle que soit la nature du cation monovalent, n'entraînait pas d'effet enthalpique; ceci confirme le résultat qualitatif obtenu par absorption ultrasonore.

Enfin, nous avons cherché à mettre en évidence la sélectivité ionique en déplaçant la forme TEA-CMC par les différents électrolytes X-Cl; nous obtenons les valeurs suivantes sur le produit de $\overline{DS}$ 2,49 :

TABLEAU II

X	Li	Na	K	Cs	CO^{2+}
$\Delta H_{éch}$ TEA → X	+580	+177	—247	—292	+1150

De ces résultats, il apparaît que les ions bivalents conduisent à une liaison énergétiquement supérieure aux ions monovalents, et de plus on obtient une séquence $Co^{2+} \gg Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$, confirmée par potentiométrie; la position du TEA^+ est discutée par ailleurs [9].

Discussion et conclusion. — L'étude que nous avons entreprise montre que la microcalorimétrie est une technique intéressante pour l'étude des interactions sites-ions dans les systèmes polyélectrolytes en solution aqueuse. La méthode permet d'obtenir une donnée quantitative qui dépend de la densité de charge du polyion, de la nature de l'ion compensateur; elle permet de suivre les échanges entre cations et de chiffrer la sélectivité ionique. L'ensemble des résultats est obtenu à mieux que 10 % pour des solutions suffisamment diluées, soit 10^{-2} N.

Dans ce travail, nous avons montré que l'enthalpie de dissociation conduit à un effet exothermique qui est raisonablement interprété par une théorie purement électrostatique dans le cas où l'ion compensateur est un ion monovalent qui ne forme pas de liaison spécifique.

Nous obtenons également une enthalpie d'échange caractéristique des cations utilisés et qui permet d'établir une séquence ionique analogue à celle obtenue par potentiométrie; les valeurs trouvées sont du même ordre que celles obtenues par Boyd ([11]) sur une résine échangeuse de cations.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. Skerjanc, D. Dolar et D. Leskovsek, *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt), 56, 1967, p. 207.

(2) J. Skerjanc, D. Dolar et D. Leskovsek, *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt), 56, 1967, p. 218.

(3) J. Skerjanc, D. Dolar et D. Leskovsek, *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt), 70, 1970. p. 31.

(4) S. Lifson et A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, 13, 1953, p. 43-55.

(5) V. Crescenzi, F. Quadrifoglio et F. Delben, *J. Polym. Sci.*, A 2, 10, 1972, p. 357.

(6) F. Delben, V. Crescenzi et F. Quadrifoglio, *Eur. Polym. J.*, 8, 1972, p. 933-935,

(7) H. Krakauer, *Biopolymers*, 11, 1972, p. 811-828.

(8) R. Zana, C. Tondre, M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1258-1266.

(9) M. Rinaudo, M. Milas et M. Laffond (à paraître).

(10) M. Rinaudo et M. Milas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1190.

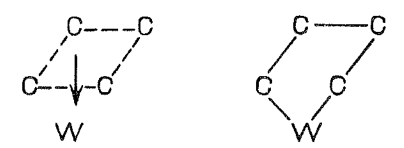
(11) G. E. Boyd, J. Schubert et A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2818.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
C. N. R. S.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. Forme possible des intermédiaires.* Note (*)
de MM. Jean-Pierre Soufflet, Dominique Commereuc et Yves Chauvin, présentée par M. Henri Normant.

On s'est proposé de caractériser la forme de l'organotungstique instable obtenu par réaction entre l'hexachlorure de tungstène et le tétraméthyl-étain (ou le méthyl-lithium) et responsable de l'amorçage de la réaction de disproportion des oléfines. La réaction de cet intermédiaire avec les oléfines disubstituées-1.2 conduit à la formation d'oléfines-α, ce qui suggère l'existence transitoire de composés métalocarbéniques.

Deux types d'intermédiaires ont été jusqu'à présent suggérés pour interpréter la transformation catalytique des oléfines par les complexes du tungstène : un quasicyclobutane ([1]) et un tungstacyclopentane ([2]) [pour une revue sur ce sujet *voir* par exemple ([3])] :



Si ces intermédiaires hypothétiques rendent parfaitement compte des faits expérimentaux observés au cours de la réaction de disproportion des oléfines acycliques, il n'en est pas de même dans le cas de la polymérisation des oléfines cycliques; en effet la formation de polyalcénamères de masses moléculaires élevées dans la période initiale de polymérisation du cyclopentène ou du cyclooctène, conduit à admettre l'existence d'une liaison métal-carbone stable responsable de la croissance de chaîne. Nous avions suggéré ([4]) que cette croissance pouvait se faire par « insertion » de l'oléfine dans une liaison métalocarbénique et nous nous sommes proposés sinon d'isoler un composé possédant une telle liaison, du moins d'en caractériser l'existence au cours de la période d'amorçage de la réaction.

Dans ce but nous avons fait réagir l'hexachlorure de tungstène sur les dérivés méthylés du lithium et de l'étain en présence d'oléfines disubstituées-1.2 et nous avons analysé au moyen de la chromatographie en phase vapeur, les hydrocarbures formés en début de réaction. C'est ainsi, qu'outre du méthane, de l'éthane, du chlorure de méthyle et des traces d'éthylène, on observe la formation d'oléfines-α dont la nature et le pourcentage par rapport à l'hexachlorure de tungstène mis en œuvre figurent dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Produits de réaction entre $W(Cl)_6$, $M(CH_3)_n$ *et une oléfine*

Oléfine	$W(Cl)_6$ (g)	Coréactif (**)	Solvant	T (°C)	$\frac{\text{Oléfine}}{W(Cl)_6}$	% molaires par rapport au tungstène mis en œuvre: Méthane + éthane	Propylène	Butène-1
Butène-2	0,5	$LiCH_3$	Benzène (15 ml)	4	10	22	6,3	–
Butène-2	0,5	$Sn(CH_3)_4$	Benzène (15 ml)	4	10	3,5	3,6	–
Hexène-3	0,2	$Sn(CH_3)_4$	Benzène (30 ml)	4	10	n. d.	–	2,6
Pentène-2 (*)...	0,5	$LiCH_3$	Benzène (15 ml)	4	10	22	4,4	4,7
Pentène-2 (*)...	0,2	$Sn(CH_3)_4$	Benzène (30 ml)	4	10	10	9,6	10,4
Pentène-2 (*)...	0,2	$Sn(CH_3)_4$	Chlorobenzène (30 ml)	—20	10	n. d.	8,5	6,4
Pentène-2 (*)...	0,4	$Sn(CH_3)_4$	Chlorobenzène (30 ml)	—20	2,5	n. d.	6,8	6,9

(*) On observe la formation de butène-2 et d'hexène-3 issus de la disproportion du pentène-2 en excès.

(**) Sn/W = 2; Li/W = 2.

L'ensemble de ces résultats peut se résumer de la façon suivante :

$$WCl_6 + M(CH_3)_n + \text{butène-2} \rightarrow \text{propylène},$$
$$WCl_6 + M(CH_3)_n + \text{pentène-2} \rightarrow \text{propylène} + \text{butène-1},$$
$$WCl_6 + M(CH_3)_n + \text{hexène-3} \rightarrow \text{butène-1}.$$

La formation des oléfines-α peut s'expliquer par la suite des réactions

$$W—Cl + M—CH_3 \rightarrow W—CH_3 + M—Cl,$$
$$W—CH_3 \rightarrow W{=}CH_2 + H^{\cdot},$$
$$\begin{matrix} W{=}CH_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ R_1CH{=}CHR_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} W \\ \| \\ R_1CH \end{matrix} + CH_2{=}CHR_2,$$
$$\begin{matrix} W{=}CH_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ R_2CH{=}CHR_1 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} W \\ \| \\ R_2CH \end{matrix} + CH_2{=}CHR_1,$$

l'hydrogène formé par α-élimination étant en partie responsable de la formation du méthane.

D'une façon analogue et dans les mêmes conditions nous avons fait réagir le tétraéthylétain et le tétrabutylétain; dans ces cas nous n'avons observé la formation que des produits de β-élimination : l'éthylène d'une part et le butène-I de l'autre; les groupements alcoyles de l'étain ne semblent alors pas participer directement à l'amorçage de la réaction qui ne met probablement en jeu que l'oléfine et une forme réduite du tungstène.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman et L. Turner, *J. Catal.*, 7, 1967, p. 269.
(2) R. H. Grubbs et T. K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 2538.
(3) N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, 5, 1972, p. 127.
(4) J. L. Hérisson et Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141, 1970, p. 161.

Institut Français du Pétrole,
2 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,*
92500 *Rueil-Malmaison.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des chlorocomplexes du cadmium II et du zinc II en milieu eau-HMPT à l'aide d'électrodes sélectives d'ions.*

Note (*) de MM. **André Burdin**, **Jacques Mesplède** et **Maurice Porthault**, transmise par M. Gaston Charlot.

Les constantes de formation des chlorocomplexes du cadmium II et du zinc II, β_1, β_2 et β_3 ont été déterminées en milieu eau-HMPT pour différents pourcentages en volume, en HMPT à l'aide d'électrodes sélectives. Les résultats obtenus montrent que les électrodes spécifiques à membrane solide sont utilisables pour les études d'association en milieu hydroorganique.

Les méthodes potentiométriques sont des méthodes classiques pour l'étude des phénomènes d'association et pour la détermination des constantes de stabilité des complexes. Les électrodes métalliques, à amalgames et de seconde espèce ont été largement utilisées.

Depuis peu l'apparition de nouvelles électrodes spécifiques a permis, en particulier, d'étendre le nombre d'applications dans ce domaine. C'est ainsi que se présentaient de nouvelles possibilités d'études de phénomènes d'association en milieu hydroorganique et organique. Dans le présent travail, nous avons déterminé en milieu eau-hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), les constantes de formation des chlorocomplexes du cadmium II (HMPT 0,20, 50 et 70 % en volume) et du zinc II (HMPT 0 et 50 % en volume). Dans les deux cas l'utilisation d'électrode sélective des ions Cl^- a permis de mesurer à force ionique constante l'activité des ions chlorures non complexés et d'examiner l'influence des électrolytes supports (NH_4NO_3 2 M et $NaClO_4$ 2 M). Dans l'étude du cadmium nous avons pu également employer une électrode sélective des ions Cd^{2+} (en milieu HMPT 50 et 70 % en volume).

Partie expérimentale. — Tous les réactifs minéraux utilisés sont de qualité « pour analyse » et sont utilisés sans traitement ultérieur. Le HMPT, produit commercialisé par la Société « Pierrefitte » est soumis à un traitement déjà cité [1] dans le but d'éliminer au maximum les sels minéraux dissous et la diéthylamine. Après purification il est conservé sous azote sec, à l'obscurité.

Les potentiels sont mesurés à l'aide d'un pH/mV « Orion » type 801 à affichage numérique, relié à un enregistreur « Solea-Tacussel » EPL 1. Les potentiels sont obtenus à $\pm$ 0,1 mV près.

Les électrodes utilisées sont :

1° *Électrode de référence au calomel* munie d'une allonge remplie d'une solution identique (pour-cent en HMPT, électrolyte support) à la solution de mesure.

2° *Électrodes de mesure :*

a. Électrode à membrane solide sensible aux ions Cd^{2+}, type Orion 94-48 A. Nous avons trouvé que la réponse est Nernstienne (29 mV/*p* Cd^{2+}) de 10^{-1} à 10^{-5} M en Cd^{2+} et jusqu'à 70 % de HMPT. Au-delà de cette valeur, la réponse de l'électrode devient lente et instable.

b. Électrode à membrane solide sensible aux ions Cl^-, type Orion 94-17 A. La réponse est Nernstienne (59 mV/*p* Cl^-) de 1 M à 10^{-4} M en Cl^- et jusqu'à 80 % deHMPT. Dans le HMPT pur, la membrane sensible se dégrade assez rapidement probablement par formation de complexes $AgCl_2^-$ ou $AgCl_n^{(n-1)-}$ solubles.

PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ. — *Électrode sensible aux ions chlorure.* — Le potentiel d'une telle électrode dans une solution contenant une concentration initiale $(Cl)_i$, est donné par la relation

$$E_i = E^0 - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} (Cl_i^- \gamma_{Cl^-}). \tag{1}$$

Après addition d'une solution — mêmes conditions — d'un volume V d'un sel métallique susceptible de former des chlorocomplexes, le potentiel de l'électrode est relié à la concentration en ions chlorures libres $(Cl^-)_l$ par la relation

$$E_V = E^0 - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} (Cl^-)_l \gamma_{Cl^-}. \tag{2}$$

Donc

$$(Cl^-)_l = (Cl^-)_i \exp \frac{E_i - E_V}{2,3\ RT}. \tag{3}$$

On peut ainsi calculer $(Cl^-)_l$ soit directement, soit graphiquement à partir de la droite d'étalonnage :

$$E = E'^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log (Cl^-)_l.$$

Le nombre de formation $\bar{n} = [(Cl^-)_T - (Cl^-)_l]/(M^{n+})_l$ peut donc être déterminé expérimentalement, si β_n est la constante de formation du complexe MCl_n, on peut écrire

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^n n\, \beta_n\, (Cl^-)_l^n}{1 + \sum_1^n \beta_n\, (Cl^-)_l^n}. \tag{4}$$

La courbe de formation $\bar{n} = f\,(p\ Cl^-)$ permet de déterminer le complexe d'ordre maximal $\bar{n}$. Le calcul des différentes valeurs de β_n a été effectué de manière itérative en résolvant *n* équations (4).

Électrode sensible aux ions cadmium. — Dans le cas de l'utilisation simultanée de l'électrode sensible aux ions Cd^{2+}, le potentiel d'électrode mesuré donne la concentration en Cd^{2+} non complexé : $(Cd^{2+})_l$. Connaissant par ailleurs la concentration totale $(Cd^{2+})_t$ et $(Cl^-)_l$ on obtient les valeurs de β_n en résolvant une équation du type

$$(5) \qquad \frac{(Cl^{2+})_t}{(Cd^{2+})_l} = 1 + \sum_1^n \beta_n (Cl^-)_l^n.$$

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Sur la figure 1 sont reportées les courbes de formation des chlorocomplexes du cadmium II déduites des activités

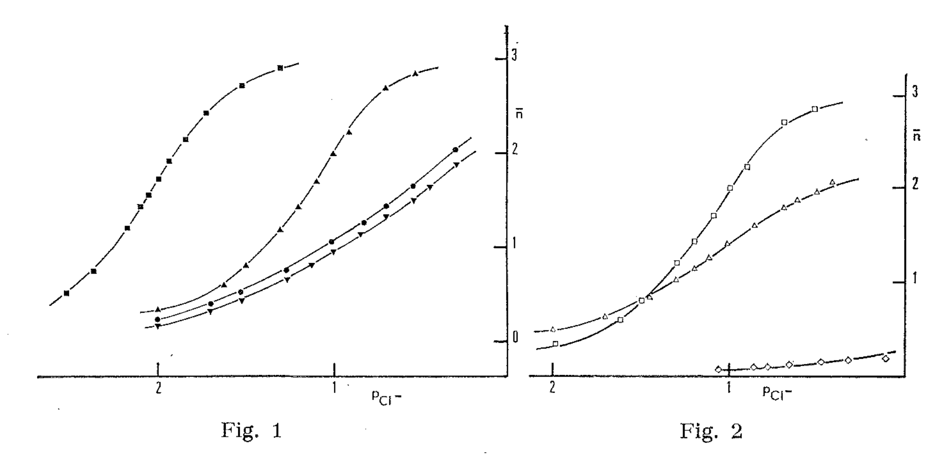


Fig. 1. — Courbe de formation des chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu eau-HMPT. % volume HMPT : ▼ 0 %; ● 20 %; ▲ 50 %; ■ 70 %.

Fig. 2. — Comparaison des courbes de formation du Cd^{2+} (□), Zn^{2+} (△), Co^{2+} (◇) en milieu eau-HMPT (50 % volume HMPT).

en Cl^-. Ces courbes montrent que, dans la zone étudiée il se forme les trois premiers complexes $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$. Leurs constantes de formation obtenues sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I

% en HMPT.....	0 (eau)	20	50	70
β_1.................	20	25	38	36
β_2.................	68	95	170	5 000
β_3.................	60	116	5 800	$1,8.10^6$

L'utilisation de l'électrode sensible aux ions Cd^{2+} conduit (pour les différents β_n) aux valeurs β_n résumées dans le tableau II. Elles coïncident

TABLEAU II

% en HMPT	50		70
β_1	40	30	42
β_2	180	100	5 800
β_3	6 000	2 500	$1,3.10^{+6}$
Électrolyte support	NH_4NO_3 ($\mu = 2$)	$NaClO_4$ ($\mu = 2$)	NH_4NO_3 ($\mu = 2$)

bien avec la série de mesures effectuées à l'aide de « l'électrode chlorure ». Les faibles écarts observés traduisent sensiblement la précision que l'on peut attendre de ces mesures.

La possibilité de formation de complexes du type $(Cd(NO_3)_n)^{(n-1)-}$ a été vérifiée en déterminant les différentes valeurs de β_n en milieu $NaClO_4$ 2 M; les valeurs obtenues résumées dans le tableau II nous permettent de penser que l'influence des ions nitrate est négligeable.

Nous avons tracé sur la figure 2 les courbes de formation des chlorocomplexes du cadmium, du zinc et du cobalt en milieu eau-HMPT 50 %, l'électrode indicatrice étant celle sensible aux ions Cl^-, l'électrolyte support étant NH_4NO_3 2 M. Les constantes de stabilité ont également été calculées pour le zinc, par contre la complexation était trop faible dans le cas du cobalt pour déterminer les complexes formés.

En milieu eau-HMPT à 50 % en volumes nous obtenons

$$Zn(II) : \quad \beta_1 = 85, \quad \beta_2 = 320, \quad \beta_3 = 800.$$

CONCLUSION. — Cette étude montre que les électrodes utilisées conviennent très bien pour les systèmes eau-HMPT jusqu'à de forts pourcentages en HMPT. Nous voyons que la valeur des constantes de formation des chlorocomplexes augmente nettement avec le pourcentage en HMPT, ce qui était prévisible par suite de la détermination de la constante diélectrique du mélange.

% HMPT	0	20	50	70
ε	79	72	58,1	47,2

Si le cadmium et le zinc sont complexés par les chlorures, le cobalt ne l'est pratiquement pas. Ces différences de comportement permettent de séparer le cadmium et le zinc d'un certain nombre d'autres cations sur résine échangeuse d'ions en milieu eau-HMPT-chlorure, ce qu'avait montré Coïc [1].

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) Y. COÏC et M. PORTHAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1546-1551.

Laboratoire de Chimie analytique III,
U. E. R. Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de* Tl_3BO_3. Note (*) de MM. **René Marchand**, **Yves Piffard** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure du borate de thallium Tl_3BO_3 a été déterminée. La symétrie est hexagonale : $P\,6_3/m$ avec $a = 9{,}275 \pm 0{,}005$ Å. $c = 3{,}775 \pm 0{,}002$ Å, $Z = 2$. La maille élémentaire contient des groupements BO_3 isolés. Le thallium présente la coordinence 3 et son doublet solitaire joue un rôle stéréochimique important dans cette structure.

L'existence de Tl_3BO_3 a été signalée pour la première fois par G. Canneri et R. Morelli (1). Récemment, M. Touboul a étudié le binaire Tl_2O-B_2O_3, il a précisé le domaine de stabilité des diverses phases et indiqué leur diagramme de poudre [(2), (3)].

Des cristaux de Tl_3BO_3 sont obtenus par évaporation lente à 40°C d'une solution résultant du mélange en proportions stœchiométriques, de l'acide borique et de l'hydroxyde de thallium. Un cristal assimilable à un cylindre de 0,01 mm de rayon et de 0,5 mm de longueur a été retenu pour l'étude cristallographique effectuée à l'aide du rayonnement K_α du cuivre. Tl_3BO_3 cristallise dans le système hexagonal :

$$a = 9{,}275 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$c = 3{,}775 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

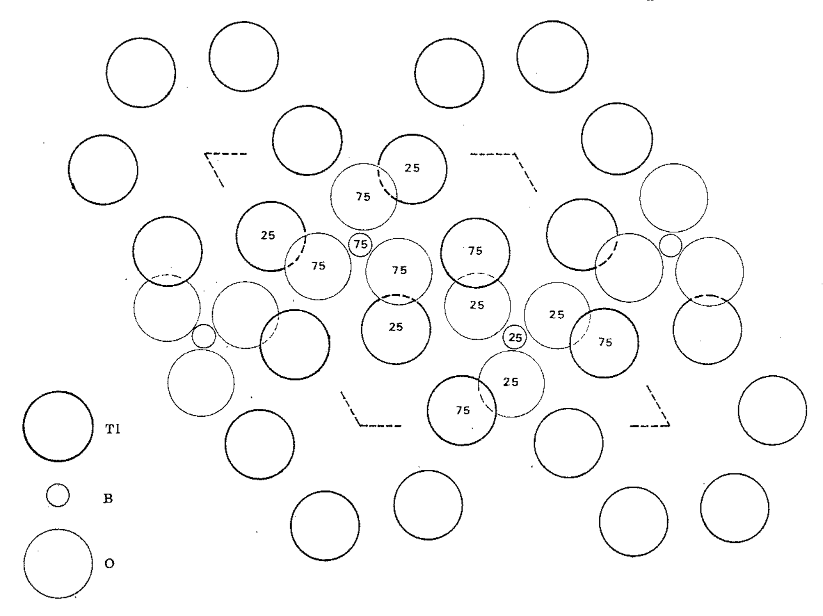
La densité expérimentale $d = 8{,}12$ implique deux motifs par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 8{,}15$). La seule condition d'existence ($000\,l$: $l = 2\,n$) observée est compatible avec les groupes spatiaux $P\,6_3$ et $P\,6_3/m$. Des tests de doubleur de fréquence et de piézoélectricité (effectués au C. N. E. T. à Lannion) ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie.

Les clichés intégrés de Weissenberg ont été effectués en utilisant la technique des films multiples pour les plans $h\,k\,0$, $h\,k\,1$ et $h\,k\,2$. Après correction de Lorentz-polarisation et mise à l'échelle relative, on dispose de 124 réflexions indépendantes sur les 139 théoriquement observables. Il n'a pas été effectué de corrections d'absorption. La structure a été déterminée dans le groupe $P\,6_3/m$ à l'aide de projections de la fonction de Patterson et de synthèses de Fourier. Un premier affinement des paramètres atomiques et des facteurs de température isotropes a été effectué à l'aide d'un programme de calcul par moindres carrés à matrice complète sans pondération ni rejet, écrit au laboratoire par A. Verbaere pour « IBM » 1130 8 K. Après 8 cycles d'affinement, le facteur de reliabilité est $R = 0{,}076$.

Un deuxième affinement, avec critère de rejet, a été effectué sur « CII » 10.070 à l'aide du programme AMAT [adaptation effectuée par J. Y. Le Marouille du SFLS-5 (4) (14)]. Après 6 cycles d'affinement et

rejets de 12 réflexions, le facteur de reliabilité classique est R = 0,057 et le facteur $R\omega = \left[\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega(|F_o|)^2\right]^{1/2}$ est de 0,062.

Les deux types d'affinement conduisent à des résultats concordant pour les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes



(tableau I). La figure représente une projection de la structure selon l'axe *c*; tous les atomes sont situés soit en cote 1/4, soit en cote 3/4. Le bore ne présente que la coordinence 3. Les groupements plans BO_3 ne sont pas liés entre eux par mise en commun d'oxygène. Ils sont parallèles au plan de base et disposés en files le long de l'axe *c*. La distance bore-oxygène est de 1,39 Å, c'est la distance habituellement observée dans les borates contenant des groupements BO_3 triangulaires plans : $K_3B_3O_6$, CaB_2O_4 [(5), (6)]. La distance entre deux groupements BO_3 consécutifs dans une file est égale au paramètre *c* de la maille, soit 3,775 Å.

Chaque atome de thallium relie deux files entre elles, il a trois voisins oxygène appartenant à trois groupements BO_3 différents. On peut considérer que le thallium a subi une hybridation voisine de sp^3. Cette considéra-

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (Å²)

Atome	Position	X	Y	Z	B
Tl........	6 *h*	0,2966 (03)	0,3556 (03)	1/4	0,90 (07)
O........	6 *h*	0,5675 (40)	0,1615 (40)	1/4	0,50 (40)
B........	2 *d*	2/3	1/3	1/4	(*)

(*) Le facteur d'agitation thermique du bore n'a pas été affiné.

tion rend compte de la faible valeur des distances thallium-oxygène. Chaque thallium a pour voisin un oxygène distant de 2,48 Å à la même cote que lui et deux autres oxygènes distant de 2,54 Å, avec une différence de cote de 1/2. Ces valeurs sont à rapprocher de celles rencontrées pour l'oxyde Tl_2O (Tl-O = 2,52 Å) dans lequel le thallium exerce la même coordinence [7]. Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Principales distances interatomiques (Å)

Tl-Tl...........	3,596 (5)	Tl-axe 6_3...........	3,062 (2)
Tl-O............	3,58 (4)	B-O................	1,39 (3)
Tl-O............	2,48 (4)	O-O................	2,40 (6)
Tl-O............	2,54 (3)	O-O................	3,22 (6)

Les atomes de thallium sont situés à une distance de 3,06 Å de l'axe 6_3. Ils délimitent autour de celui-ci un vaste tunnel à l'intérieur duquel doivent se placer les doublets solitaires. C'est à notre connaissance la première fois qu'est mis en évidence un tel rassemblement. Dans K_2SnCl_4, H_2O et $(NH_4)_2SbCl_5$, les anions contenant ces doublets sont isolés dans la structure [[8], [9]]. Par contre, dans des phases telles que Tl_2O, PbO_α, PbO_β et $SnCl_2$, 2 H_2O, les atomes porteurs de doublets solitaires sont orientés de façon que ceux-ci se rassemblent en couches [[7], [10], [11], [12]].

La structure de Tl_3BO_3 peut être comparée à celle de la fluoborite $Mg_3(BO_3)(OH, F)_3$ de symétrie $P\,6_3/m$, avec $a = 9,06$ Å, $c = 3,01$ Å et $Z = 2$ [13]. Les doublets solitaires dans Tl_3BO_3 jouent un rôle stéréochimique analogue à celui des ions OH^- ou F^- dans la fluoborite, ce qui permet d'envisager des substitutions dont l'étude expérimentale est en cours.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

[1] G. CANNERI et R. MORELLI, *Atti. Accad. Lincei*, 31, I, n° 5, 1922, p. 109.
[2] M. TOUBOUL et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1235.
[3] M. TOUBOUL, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1970.
[4] C. T. PREWITT, Fortran IV Full Matrix Cristallographic Least Squares Program SFLS-5, 1966.
[5] W. H. ZACHARIASEN, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 919.
[6] W. H. ZACHARIASEN et ZIEGLER, *Z. Krist.*, 83 A, 1932, p. 354.
[7] H. SABROWSKY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, n° 3, 1971, p. 266.
[8] B. KAMENAR et D. GRDENIC, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 1039.
[9] M. EDSTRAND, M. INGE, et N. INGRI, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 122.
[10] BYSTROM, *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 20 A, n° 11, 1945.
[11] BYSTROM, *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 25 A, n° 13, 1947.
[12] D. GRDENIC et B. KAMENAR, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 121.
[13] Y. TAKEUCHI, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 208.
[14] J. Y. LE MAROUILLE, *Thèse*, Rennes, 1972.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du thioacétate de potassium.* Note (*) de Mmes **Marie-Madeleine Borel** et **Mariannick Ledesert**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude sur cristal unique faite en enregistrant les réflexions à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession a permis d'indexer le diagramme de poudre de KCH_3COS, de déterminer sa maille et d'obtenir son groupe. Les cristaux sont orthorhombiques, groupe P_{nma} ou P_{n2_1a}, $a = 9,702 \pm 0,004$ Å, $b = 4,212 \pm 0,005$ Å, $c = 11,756 \pm 0,007$ Å et Z = 4.

Dans le cadre d'une étude comparative des acétates [1] et de leurs homologues mono et di-sulfurés [2] nous avons isolé les thioacétates alcalins (K, Rb et Cs), Par action de l'acide thioacétique sur les carbonates alcalins (K, Rb et Cs) en milieu aqueux [3] nous obtenons après de nombreuses cristallisations des produits blancs très hygroscopiques dont la composition et les spectres (RMN et infrarouge) sont en accord avec la formule MCH_3COS.

Nous avons effectué une étude radiocristallographique du thioacétate de potassium en utilisant les méthodes des poudres et du cristal unique. Les cristaux, en forme d'aiguilles, ont été enfermés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann. Les clichés de Laüe indiquent qu'ils présentent une symétrie orthorhombique, leur allongement correspond à un vecteur de la maille que nous avons pris comme axe $\vec{b}$. Les clichés de Weissenberg ont été réalisés par rotation autour de l'axe $\vec{b}$ (strates $h\,0\,l$, $h\,1\,l$). Avec une chambre de précession, nous avons enregistré les strates $0\,k\,1$, $1\,k\,l$, $2\,k\,l$, $h\,k\,0$ et $h\,k\,1$. Les résultats obtenus ont permis la détermination de la dimension de la maille et du groupe spatial. Les paramètres de la maille ont été obtenus par affinement (méthode des moindres carrés) des informations déduites du diagramme de poudre réalisé à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff avec étalon interne :

$$a = 9,702 \pm 0,004 \text{ Å}, \quad b = 4,212 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 11,756 \pm 0,006 \text{ Å}.$$

Les extinctions systématiques observées portent sur $0\,k\,l$ pour

$$h + l = 2n + 1$$

et $h\,k\,0$ pour $h = 2n + 1$. Ces extinctions sont compatibles avec les groupes spatiaux P_{nma} et P_{n2_1a}.

La masse volumique des cristaux a été mesurée à température ordinaire au picnomètre. Le liquide utilisé était le benzène. La moyenne des résultats obtenus est $d_{mes} = 1,58 \pm 0,02$ g/cm³.

TABLEAU

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I
1 0 1	7,493	7,480	F
0 0 2	5,864	5,875	f
1 0 2	5,017	5,025	ff
2 0 0	–	4,850	–
2 0 1	–	4,483	–
0 1 1	3,963	3,963	ff
2 0 2	3,739	3,740	fff
1 1 1	3,669	3,669	M
1 0 3	3,631	3,632	f
1 1 2	3,227	3,227	f
2 1 0	3,178	3,179	f
3 0 1	3,118	3,117	fff
2 1 1	3,069	3,069	FF
2 0 3	–	3,047	–
0 0 4	–	2 937	–
0 1 3	–	2,867	–
3 0 2	2,833	2,833	fff
1 0 4	2,813	2,811	ff
2 1 2	2,796	2,796	ff
1 1 3	–	2,750	–
2 0 4	2,514	2,513	f
3 1 1	2,508	2,505	f
3 0 3	2,493	2,493	ff
2 1 3	2,469	2,468	ff
4 0 0	2,425	2,425	ff
4 0 1	2,376	2,375	f
3 1 2	2,352	2,350	ff
1 1 4	2,339	2,338	ff
4 0 2	2,242	2,242	fff
3 0 4	2,174	2,174	fff
2 1 4	–	2,157	–
3 1 3	2,147	2,145	fff
2 0 5	2,116	2,115	fff
0 2 0	2,106	2,105	ff
4 1 0	–	2,101	–
4 1 1	–	2,068	–
4 0 3	–	2,062	–
0 1 5	2,052	2,052	F
1 2 1	2,028	2,026	fff
1 1 5	2,009	2,008	fff
0 2 2	1,982	1,982	fff
4 1 2	–	1,978	–
0 0 6	–	1,958	–
1 2 2	–	1,941	–
3 1 4	1,933	1,932	ff
2 2 0	–	1,931	–
1 0 6	–	1,919	–
5 0 1	–	1,914	–
2 2 1	–	1,905	–
3 0 5	1,901	1,901	ff

Le volume de la maille calculé à partir des valeurs des paramètres a, b et c données ci-dessus est $V = 480,4$ Å^3. Cette valeur correspond à la présence de quatre molécules par maille. La masse volumique calculée est $d = 1,57$ g/cm^3. Nous avons rassemblé dans le tableau les premières distances réticulaires observées et calculées ainsi que les intensités observées.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) F. Busnot, *Thèse d'État*, Caen, 1971.
(2) M. A. Bernard et M. M. Borel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1743.
(3) Ulrich, *Ann. Chem.*, 109, 1859, p. 275.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie,
E. R. A. 305, *U. E. R. de Sciences,*
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Pressions d'oxygène obtenues par mesures des forces électromotrices de piles à électrolyte solide. Applications aux équilibres* Fe_3O_4-Fe_2O_3 *et* Cu-Cu_2O. Note (*) de MM. **Carnot Saby**, **Pierre Perrot** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les piles à électrolyte solide permettent d'obtenir des pressions d'oxygène à l'équilibre avec une incertitude inférieure à 1 kcal/mole O_2, mais la stabilité et la reproductibilité des tensions observées devraient permettre d'abaisser cette limite à 100 cal/mole O_2, par un contrôle plus rigoureux de la composition de l'atmosphère aux électrodes.

La pression d'oxygène à l'équilibre Fe_2O_3-Fe_3O_4, de l'ordre de 10^{-5} atm vers 1300 K est trop élevée pour être mesurable par les méthodes classiques sous atmosphères oxydoréductrices. De ce fait, Kubaschewski et Evans [1] attribuent une incertitude importante, de 8 kcal/mole O_2 à l'enthalpie libre de la réaction

(1) $$4\,Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6\,Fe_2O_3.$$

Cette incertitude rend bien compte de la diversité des relations proposées dans l'intervalle 1000-1400 K, mais il est possible en éliminant les évaluations extrêmes, d'obtenir une incertitude de $\pm$ 2 kcal/mole O_2 :

(*a*) $\Delta G_1 = -119\,240 + 67{,}24\ T$ [Kubaschewski [1]],

(*b*) $\Delta G_1 = -110\,000 + 62{,}5\ T$ [Komarov [2]],

(*c*) $\Delta G_1 = -110\,500 + 63{,}28\ T$ [Coughlin [3]],

(*d*) $\Delta G_1 = -117\,300 + 67{,}3\ T$ ($\pm$ 2 kcal/mole O_2).

La relation (*d*) est évaluée à partir des capacités calorifiques [4] et des enthalpies standard de formation de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 établies en 1972 par Rao [5]; les trois premières expressions se situent entre 1000 et 1400 K dans le domaine d'incertitude de la dernière; de plus, elles conduisent toutes à attribuer à l'hématite une température de décomposition de 1660 $\pm$ 10 K sous air, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale.

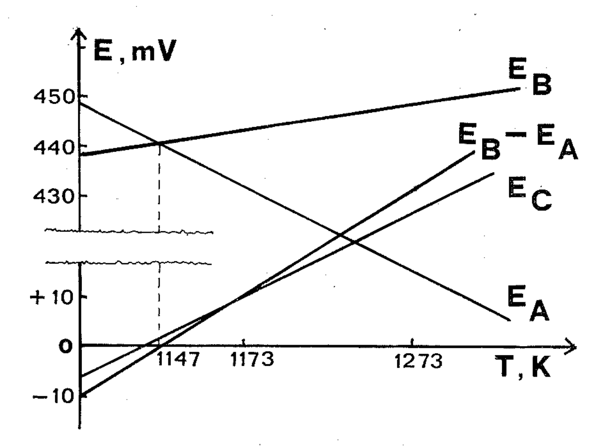
Il peut être intéressant de réduire cet intervalle en utilisant la technique des piles à électrolyte solide. En effet, une erreur sur les forces électromotrices mesurées de 1 mV entraîne, sur l'expression $\Delta G = -4\,FE$, une imprécision inférieure à 100 cal/mole O_2. Nous avons donc vérifié s'il est possible d'accorder un tel degré de confiance aux enthalpies libres déduites des chaînes galvaniques en mesurant la force électromotrice des piles :

(A) Pt/Fe_2O_3, Fe_3O_4/ZrO_2, CaO/Fe_3O_4, $Fe_{1-x}O$/Pt;

(B) Pt/Fe_3O_4, $Fe_{1-x}O$/ZrO_2, CaO/Cu, Cu_2O/Pt;

(C) Pt/Cu, Cu_2O/ZrO_2, CaO/Fe_2O_3, Fe_3O_4/Pt.

L'électrolyte solide se présente sous forme d'une gaine séparant les deux compartiments. Le choix du couple Fe_2O_3-Fe_3O_4 comme référence permet l'utilisation d'électrodes de platine, car le fer dans la wüstite à sa limite supérieure d'oxydation n'entre pas en solution solide dans le platine, son activité thermodynamique étant trop faible. L'analyse à la microsonde électronique des électrodes confirme l'absence de diffusion du fer.



Le couple Cu-Cu_2O a déjà fait l'objet de nombreuses études. Les méthodes thermiques [(1), (3)] et électrochimiques [(6), (7), (8)] conduisent à l'enthalpie libre de la réaction :

(2) $4\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O, \quad \Delta G_2 = -\,82\,000 + 35\,T \quad (\pm\,1500\ \text{cal}).$

Par ailleurs, les réactions de transport chimique montrent qu'aux températures supérieures à 900°C, le cuivre devient plus réducteur que la magnétite (9). Les courbes ΔG_1 et ΔG_2 doivent donc se rencontrer vers cette température et la force électromotrice E de la pile (C) doit s'annuler et changer de signe.

Les forces électromotrices E_A, E_B et E_C reproductibles à $\pm$ 2 mV sont représentées sur la figure. ΔG_1 et ΔG_2, déduits de E_A et E_B varient linéairement avec la température :

$$\Delta G_1 = -\,118\,000 + 68\,T,$$
$$\Delta G_2 = -\,77\,000 + 32\,T.$$

ΔG_1 est très proche de la relation (*d*) tandis que ΔG_2 coïncide avec les mesures électrochimiques de Steele et Alcock (6) et de Barbi (8) mais se situe au-dessus de toutes les autres déterminations. En particulier, les premières mesures de forces électromotrices (10) donnaient systématiquement des pressions d'oxygène trop faibles.

E_A et E_B ne conduisent toutefois pas à des valeurs de ΔG_1 et ΔG_2 exactes à $\pm$ 200 cal/mole malgré la stabilité des forces électromotrices et leur bonne reproductibilité. En effet, E_C qui devrait être égal à la différence $E_B - E_A$, en diffère de quelques millivolts, bien qu'en bon accord avec les mesures de Bryant et Smeltzer [11], Rao et Tare [12] effectuées sur cette même pile. Un phénomène analogue peut être observé si l'on étudie les piles

(D) Pt, O_2/ZrO_2, CaO/Fe_2O_3, Fe_3O_4/Pt;

(E) Pt, O_2/ZrO_2, CaO/Cu, Cu_2O/Pt

construites en s'affranchissant de la pression d'oxygène du couple Fe_2O_3-Fe_3O_4 par utilisation d'oxygène pur gazeux : l'écart existant entre E_C et $(E_E - E_D)$ est supérieur à celui que l'on peut attendre de l'erreur ($\pm$ 2 mV) fait sur la lecture des forces électromotrices.

Ces différences ne peuvent pas être attribuées à une conductibilité partiellement ionique de la zircone stabilisée, mais plutôt à une mauvaise définition de l'atmosphère au niveau de chaque électrode. La pression d'oxygène de l'atmosphère entourant le mélange métal-oxyde doit être du même ordre de grandeur, et si possible identique à celle imposée par le système, ce qui n'est jamais réalisé dans la pratique.

En résumé, les piles à électrolyte solide fournissent une méthode rapide pour atteindre les pressions d'oxygène à l'équilibre avec une incertitude inférieure à 1 kcal/mole O_2 ; une analyse plus précise des processus électrochimiques mis en jeu et un contrôle plus rigoureux des conditions opératoires devraient permettre d'abaisser cette erreur à 100 cal/mole O_2.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *La thermochimie en Métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(2) U. F. KOMAROV, N. N. OLEINIKOV et YU D. TRETYAKOV, *Izv Ak. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 3, 1967, p. 1064-1072.

(3) G. P. COUGHLIN, U. S. Bur of Mines, Bull. 542, 1954.

(4) K. K. KELLEY, U. S. Bur. of Mines, Bull. 584, 1960.

(5) H. RAU, *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 1972, p. 57-64.

(6) B. C. M. STEELE et C. B. ALCOCK, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1369.

(7) G. G. CHARETTE et S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 796-804.

(8) G. B. BARBI, *Gazz. Chim. Ital.*, 100, 1970, p. 64-74.

(9) M. C. DUFOUR et P. PERROT, *Rev. Chim. minér.*, 6, 1969, p. 427.

(10) K. KIUKKOLA et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 379.

(11) P. E. BRYANT et W. W. SMELTZER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1409-1410.

(12) A. V. RAO et V. B. TARE, *Current. Sci.*, 41, 1972, p. 125-127.

Laboratoire de Thermodynamique des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **Germain Lacoste**, **René Bes**, **André Savall** et **Patrick Symonds**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif conduit à mettre en évidence l'existence d'un seuil de potentiel lié au maintien de la décharge dans l'effluve.

A température et pression déterminées, la cinétique de décomposition d'un oxyde d'azote, soumis à l'action de l'effluve dans un champ électrique alternatif, dépend d'un certain nombre de paramètres électriques. Un travail précédent [1], basé sur l'étude systématique des divers facteurs

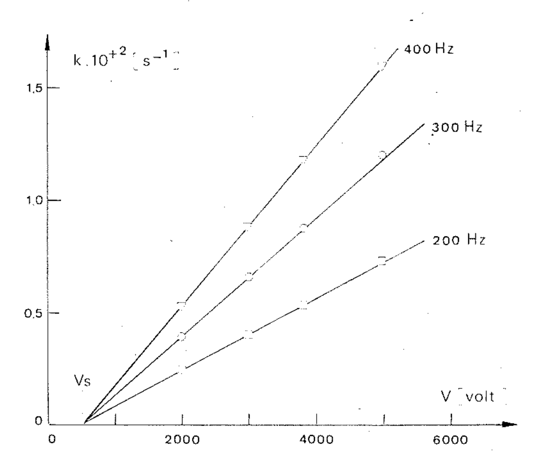


Fig. 1. — Détermination du potentiel de seuil V_S dans le cas de l'hémioxyde d'azote. $p = 13$ mbar; $d = 2{,}9$ mm; $t = 25°C$; $V_S = 500$ V.

électriques qui interviennent, a fait ressortir le rôle fondamental du produit (tension-fréquence) sur la cinétique de réaction de ces composés de l'azote. Dans le cadre de ce même travail, une étude plus approfondie, portant notamment sur l'hémioxyde d'azote, montre cependant, que, quelle que soit la fréquence, il existe un seuil de tension au-dessous duquel l'effluve n'est plus réalisable. La tension V_S de ce travail est généralement faible lorsqu'on la compare aux tensions auxquelles on opère habituellement lors d'une décomposition classique dans l'effluve et qui correspondent à des cinétiques de réaction aisément mesurables.

L'objet de la présente Note est de signaler, qu'aux faibles vitesses de réaction, la relation de proportionnalité entre la constante de vitesse et le paramètre (tension-fréquence) n'est plus valable en première approximation et doit être remplacée par une relation de la forme

$$k = k_0 (V - V_S) F.$$

La figure 1 représente un tel phénomène en ce qui concerne la décomposition de l'hémioxyde d'azote pour de faibles valeurs de la tension V appliquée à l'effluveur et pour différentes valeurs de la fréquence F du courant alternatif. La constante de vitesse k a été calculée à partir des

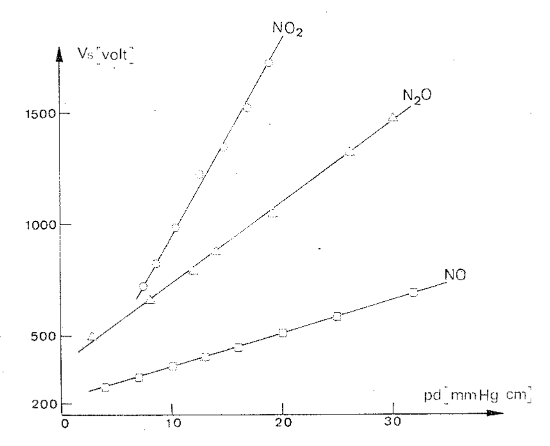


Fig. 2. — Variation du potentiel de seuil en fonction du paramètre [$p.d$].

caractéristiques (concentration d'hémioxyde-temps) qui dénotent elles-mêmes une cinétique d'ordre global égal à l'unité. La concentration d'hémioxyde est ici déduite à l'aide d'analyses effectuées au spectromètre de masse ainsi qu'à partir de la variation de la pression totale du gaz contenu dans l'effluve.

Cette étude, concernant la détermination de la tension de seuil, a été conduite pour diverses valeurs de la pression initiale p d'introduction du gaz dans l'effluve, ainsi que diverses valeurs de la distance interélectrodes d (distance entre armatures). Compte tenu des différents résultats obtenus, la tension de seuil est représentée sur la figure 2 comme une fonction du paramètre ($p.d$). Le choix de ce mode de représentation de la tension de seuil est ici guidé par les travaux de Paschen [2] portant sur la décharge disruptive dans les gaz. La tension de seuil peut s'exprimer en fonction du paramètre ($p.d$) à l'aide d'une relation linéaire, tout au moins tant que le paramètre ($p.d$) ne possède pas une valeur proche de zéro. Dans ce dernier cas, en effet, les valeurs du potentiel de seuil semblent se relever, les caractéristiques $V_S = f(p.d)$ présentant alors un minimum.

La similitude obtenue avec les travaux de Paschen [2] amène à conclure que le potentiel de seuil, ainsi défini, correspond à l'entretien minimum de la décharge autonome dans ces oxydes d'azote, et représente, à un facteur de proportionnalité près, le potentiel de maintien du gaz.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

[1] J. Mahenc, R. Bes et G. Lacoste, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 665.

[2] A. Van Engel, *Ionized gazes*, 2th nd., Oxford Clarendon Press, 1965.

Institut du Génie chimique
et Laboratoire de Chimie physique
et Électrochimie
de la Faculté des Sciences
de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,* 04.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition thermocatalysée du diazoacétate d'éthyle sur les siloxyalcènes : une voie d'accès à hauts rendements au γ-céto-esters.* Note (*) de MM. **Raymond Le Goaller** et **Jean-Louis Pierre**, transmise par M. Georges Champetier.

L'addition du carboéthoxy carbène aux triméthyl siloxyalcènes conduit avec des rendements de 80 % à des γ-céto-esters provenant de l'ouverture du dérivé cyclopropanique initialement formé.

Dans le cadre d'une étude générale des réactions [1-1] (réactions de pontage), nous avions envisagé la préparation de carboéthoxy-1 cyclopropanols-2 (composés non connus) par l'addition du carboéthoxy carbène aux éthers d'énols. Si cette tentative s'est soldée par un échec en ce sens que nous n'avons pas préparé les composés attendus, elle s'est avérée une méthode remarquable d'obtention des γ-céto-esters.

Nous avons utilisé comme substrat les siloxy-alcènes qui s'étaient avérés de bons précurseurs de cyclopropanols par application de la réaction de Simmons et Smith [1] et dont la préparation est particulièrement aisée. Nous avons préparé trois siloxy-alcènes par O-silylation de l'anion enolate d'α-méthylène-cétones [2] :

$$-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- \xrightarrow{\ddot{B}} -CH\overset{\cdots}{=}\underset{\underset{(-)O}{\|}}{C}- \xrightarrow{(Me)_3SiCl} -CH=\underset{\underset{O-Si(Me)_3}{|}}{C}-$$

La base qui nous a donné les meilleurs résultats est la triéthylamine, dans le DMF.

Nos résultats sont regroupés dans les schémas ci-après :

$$Ph-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Me \xrightarrow[Me_3SiCl]{Et_3N-DMF} (Ph)(O-Si(Me)_3)C{=}CH_2 \quad (65\%)$$

$$t\,Bu-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Me \xrightarrow{id} (tBu)(O-Si(Me_3)_3)C{=}CH_2 \quad (50\%)$$

$$\text{cyclohexanone} \xrightarrow{id} \text{1-(O-Si(Me)}_3\text{)cyclohexène} \quad (75\%)$$

Les siloxy-alcènes sont facilement identifiés par résonance magnétique nucléaire.

L'addition thermocatalysée (Cu-80°C) du diazoacétate d'éthyle [qui a toujours engendré carboéthoxy carbène, mis en évidence par la présence de maléate et de fumarate d'éthyle ([3])] nous a dans les trois cas conduit — avec un rendement de 80 % après isolement et purification — à un γ-céto-ester; dans le cas du dérivé cyclohexanique, une faible quantité de produit cyclopropanique a pu être obtenue :

$$Ph(O{-}SiMe_3)C{=}CH_2 \xrightarrow{EtO_2C{-}CH:} Ph{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2Et \quad (80\%)$$

$$tBu(O{-}SiMe_3)C{=}CH_2 \xrightarrow{EtO_2C{-}CH:} tBu{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2Et \quad (80\%)$$

$$\text{1-(O-SiMe}_3\text{)cyclohexène} \xrightarrow{EtO_2C{-}CH:} \text{2-(}CH_2CO_2Et\text{)cyclohexanone} \ (80\%) + \text{bicyclo (}CO_2Et\text{, O-SiMe}_3\text{)}$$

Le dérivé cyclopropanique, replacé dans les conditions de la réaction, conduit quantitativement au γ-céto-ester.

D'autre part, si l'on engendre le carbène à plus basse température en utilisant un autre catalyseur ([4]), les résultats restent inchangés.

Les γ-céto-esters sont facilement identifiés par spectroscopie (infrarouge, RMN) ainsi que le dérivé cyclopropanique.

Discussion. — Le dernier résultat indique clairement — ce qui est logique par ailleurs — que le produit primaire de la réaction est le dérivé cyclopropanique. Dans les conditions de la réaction il y a ouverture du cycle :

$$R(O{-}SiMe_3)C{=}CH_2 \xrightarrow{:CH{-}CO_2Et} \left[\text{cyclopropane: } C_2(R)(O{-}SiMe_3),\ C_3H_2,\ C_1H{-}CO_2Et \right] \longrightarrow R{-}CO{-}CH_2{-}\overset{(-)}{CH}{-}CO_2Et + (SiMe_3)^{(+)}$$

$$\downarrow$$

$$R{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2Et$$

Le schéma d'ouverture est comparable à ceux décrits par de Puy, concernant les cyclopropanols en milieu basique ([5]). L'orientation de l'ouverture est ici imposée par la présence du groupe ester qui stabilise un carbanion en -1. Les γ-céto-esters obtenus sont facilement hydrolysés

en γ-céto-acides; nous avons montré que cette hydrolyse était catalysée par le tertiobutylate de potassium, ce qui peut s'interpréter par une anchimérie du type « Favorskii » :

$R-C(=O)-CH_2-CH_2-CO_2Et \xrightarrow{tBuO^{(-)}} R-C(=O)-CH^{(-)}-CH_2-C(=O)-O-Et \longrightarrow$

$\left[R-C(=O)-CH(CH_2)-C=O \;\; H-\ddot{O}-H \longrightarrow R-C(=O)-CH(CH_2)-C(O^{(-)})-O-H \right] \longrightarrow$

$R-C(=O)-CH_2-CH_2-CO_2H$

Cette interprétation demanderait des études complémentaires pour être confirmée.

Remarques. — L'application de la réaction à un bis-siloxy-1.2 alcène nous a conduits au dérivé cyclopropanique avec un rendement de l'ordre de 60 % et nous n'avons pas, alors, observé d'ouverture :

$(Me)_3Si-O(Me)C=C(Me)O-Si(Me)_3 \xrightarrow{:CH-CO_2Et}$ CH_3, $O-Si(Me)_3$ / $CH-CO_2Et$ / CH_3, $O-Si(Me)_3$ (cyclopropane)

Conclusion. — Les résultats que nous avons décrits constituent une excellente méthode de préparation des γ-céto-esters, produits intéressants en particulier dans la synthèse d'hétérocycles, et qui nécessitaient pour être synthétisés des processus en plusieurs étapes, pas toujours simples et rarement généraux.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) R. Le Goaller et J. L. Pierre (sous presse).
(2) H. O. House, *Rec. Chem. Prog.*, 28, 1967, p. 99.
(3) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, 1964.
(4) R. K. Armstrong, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 618.
(5) C. H. de Puy, *Accounts of Chem. Res.*, 33, 1968, p. 1.

Laboratoire de Chimie organique,
Domaine de Saint-Martin-d'Hères,
Cedex 43,
38000 *Grenoble-gare.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse d'une β-dicétone éthylénique catalysée par les amines : quelques résultats sur le mécanisme de la réaction de Knovenagel.* Note (*) de Mme **Michelle Calmon** et M. **Jean-Pierre Calmon**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un tampon pipéridine-ion pipéridinium il est mis en évidence un équilibre d'addition de la pipéridine sur la paraméthoxybenzylidène-3 acétylacétone, indépendant du pH et de la concentration en ion pipéridinium. L'étude cinétique de l'hydrolyse semble, d'autre part, apporter un argument au mécanisme de Lapworth pour la réaction inverse, la condensation du benzaldéhyde sur l'acétylacétone.

L'étude cinétique de l'hydrolyse d'une série de β-dicétones éthyléniques dans la soude a permis de mettre en évidence la formation intermédiaire d'un composé d'addition de l'ion hydroxyle sur la liaison éthylénique [(1), (2), (3)]. Nous poursuivons cette étude en examinant la catalyse éventuelle de cette réaction par les amines dans le but de rechercher si l'un des mécanismes proposés pour la réaction inverse, la réaction de Knovenagel, s'appliquerait à l'hydrolyse des β-dicétones éthyléniques en présence d'amines [(4), (5)]. Les résultats présentés dans cette Note sont relatifs aux réactions de la paraméthoxybenzylidène-3 acétylacétone en solution tampon pipéridinique.

1. Équilibre d'addition de la pipéridine sur la dicétone éthylénique. — La mise en solution de ce composé dans un tampon pipéridine-chlorhydrate de pipéridine se traduit sur le spectre ultraviolet par un effet hypsochrome et hypochrome immédiat. D'autre part, le spectre dans une série de solutions tampons de compositions variables présente un point isobestique ($\lambda = 304$ nm; $\varepsilon = 14\,800$). Ces constatations laissent présager qu'il existe un équilibre d'addition de la pipéridine sur la dicétone éthylénique (S) de constante d'équilibre $K = x/[B]\,(C_0 - x)$, si l'on désigne par C_0 la concentration initiale en susbtrat S et par x la concentration en composé d'addition I, dans des conditions expérimentales pour lesquelles la base B est toujours en fort excès par rapport à la dicétone. Puisqu'à une longueur d'onde donnée, x peut s'exprimer en fonction des coefficients d'extinction moléculaire par $x = (\varepsilon - \varepsilon_S C_0)/(\varepsilon_I - \varepsilon_S)$, la relation suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon_S C_0 - \varepsilon} = \frac{1}{[B]\,KC_0\,(\varepsilon_S - \varepsilon_I)} + \frac{1}{C_0\,(\varepsilon_S - \varepsilon_I)}$$

doit être vérifiée si l'équilibre existe. Nous obtenons effectivement une très bonne relation linéaire en fonction de $1/[B]$ à partir de 17 valeurs déterminées à 325 nm, pour 25°C et une force ionique de 0,1 :

$$\frac{1}{\varepsilon_S C_0 - \varepsilon} = 0{,}0232\,\frac{1}{[B]} + 1{,}023.$$

Nous en déduisons la valeur de la constante d'équilibre : $K = 44{,}1$.

Les paramètres a et b de la régression linéaire $1/\varepsilon_S C_0 - \varepsilon = a(1/[B]) + b$ ont été calculés par la méthode des moindres carrés sur calculatrice électronique. Le coefficient de corrélation est de 0,999 et les écarts types de a et b sont respectivement de 0,0002 et 0,0199.

Ces résultats mettent donc en évidence un équilibre, indépendant du pH et de la concentration en ion pipéridinium. Il correspond à la réaction d'une molécule de pipéridine sur la dicétone éthylénique. Il est vraisemblable qu'il se forme au cours de l'équilibre le composé d'addition de Michaël sur la liaison éthylénique :

MeO—C₆H₄—CH(NC₅H₁₀)—CH<(CO—CH₃)(CO—CH₃)

L'addition sur l'un des groupes carbonyle conduisant à l'énamine est à exclure puisque sa formation mettrait en jeu non l'addition d'une molécule de base mais celle d'un ion pipéridinium avec élimination d'une molécule d'eau.

2. Cinétique d'hydrolyse. — Les solutions dans les tampons pipéridiniques de la paraméthoxybenzylidène-3 acétylacétone évoluent en fonction du temps jusqu'à la formation des quantités stœchiométriques d'acétylacétone et de paraméthoxybenzaldéhyde correspondant à la scission de la liaison éthylénique. Dans le but de déterminer le mécanisme de cette réaction, nous en avons mesuré les constantes de vitesse pour des concentrations variables en pipéridine (B), en ion pipéridinium (BH^+) et en ion hydroxyle, à partir de l'augmentation en fonction du temps de l'absorption A des produits de la réaction à 292 nm, à 25°C et pour une force ionique $\mu = 0{,}1$. Les réactifs étant toujours en fort excès par rapport au substrat, la réaction est du pseudo premier ordre et les constantes de vitesse sont déterminées par la pente des droites :

$$\log(A_\infty - A) = \frac{kt}{2{,}303} + \log A_\infty.$$

L'analyse des résultats expérimentaux nous a conduit à l'équation suivante :

$$k_{obs} = \frac{(4{,}28 \pm 0{,}13)\,10^{-3}\,[B] + (2{,}74 \pm 0{,}12)\,10^{-2}\,[OH^-]}{1 + 44{,}1\,[B]}.$$

Elle a été obtenue par régression multiple à partir de 18 constantes de vitesse.

3. Discussion. — Le schéma réactionnel le plus général consiste à supposer que le substrat (S) et le composé d'addition (I) subissent une réaction d'hydrolyse :

$$S + B \overset{K}{\rightleftharpoons} I, \qquad K = 44,1 \text{ à } 25^{\circ}\text{C et pour } \mu = 0,1,$$

$$I \overset{k'_1}{\rightarrow} \text{produits,}$$

$$S \overset{k'_2}{\rightarrow} \text{produits.}$$

Les constantes de vitesse k'_1 et k'_2 pouvant dépendre des concentrations de B, BH^+ et OH^-.

Dans ces conditions, la vitesse peut s'exprimer par

$$-\frac{d([S]+[I])}{dt} = k_{obs}([S]+[I]) = k'_1[I] + k'_2[S]$$

et par suite nous avons en tenant compte de l'équilibre initial :

$$k_{obs} = \frac{k'_1 K[B] + k'_2}{1 + K[B]}.$$

Pour expliquer cette loi de vitesse deux mécanismes peuvent être envisagés.

(*a*) k'_1 n'est pas nul. Dans ce cas la vitesse correspond :

— d'une part, à la coupure non catalysée du composé d'addition I :

$$\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{—}\underset{\text{CH(COCH}_3)_2}{\text{CH}}\text{—N}\langle\text{C}_5\text{H}_{10}\rangle \rightarrow \text{CH}_3\text{CO—}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H—COCH}_3 + \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{—C=}\overset{\oplus}{\text{N}}\langle\text{C}_5\text{H}_{10}\rangle$$

— d'autre part, à la coupure du substrat catalysée spécifiquement par OH^-. L'étape lente de cette réaction peut être soit l'addition de OH^- sur la double liaison, soit la coupure non catalysée de la base conjuguée du cétol intermédiaire [1].

(*b*) $k'_1 = 0$ et $k'_2 = 4,28.10^{-3}[B] + 2,74.10^{-2}(OH^-)$. Dans ce cas, l'étape lente peut être :

— soit l'addition d'eau catalysée par les bases sur la liaison éthylénique qui paraît être la réaction déterminant la vitesse d'hydrolyse en milieu faiblement acide [6] :

$$\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{—CH=C(COCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{B (ou OH}^-)} \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{—CH}\overset{\delta-}{\text{=}}\text{C(COCH}_3)_2 \cdots \text{O(H)} \cdots \overset{\delta+}{\text{H}} \cdots \text{B (ou OH}^-)$$

$$\rightarrow \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HOH—C(COCH}_3)_2 + \overset{\oplus}{\text{BH}} \text{ (ou H}_2\text{O)}$$

— soit la coupure du cétol catalysée par les bases comme c'est le cas pour la scission de la parabenzylidène-3 acétylacétone dans la soude [1].

Nos résultats sont trop fragmentaires pour nous permettre de choisir entre ces deux mécanismes. Cependant certaines données de la littérature semblent fournir des arguments pour écarter la coupure spontanée du composé d'addition de Michaël :

— le produit de condensation de la pyrolidine et de la *trans*-chalcone est stable dans l'hexane et l'acétonitrile [7];

— les imines du type $ArCH=\overset{\oplus}{N}\lt$ se condensent sur la forme énolique de composés tels que les β-dicétones et conduisent à une aminocétone protonée [5]. La coupure spontanée du composé d'addition I non protonée serait donc contraire au principe de microréversibilité.

Dans ces conditions, il semble donc que nos résultats apportent un argument dans ce cas particulier, au mécanisme de Lapworth [4] pour la réaction inverse dans lequel la pipéridine se comporte comme un catalyseur basique : le mécanisme de Knovenagel qui mettrait en jeu une coupure catalysée par la pipéridine du composé d'addition est contraire à nos résultats cinétiques.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) M. Calmon et J. P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1885.
(2) M. Calmon, B. Lehujeur et J. P. Calmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 933.
(3) M. Calmon, B. Arnaud-Lehujeur et J. P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 174.
(4) G. Jones dans R. Adams, *Organic Reactions*, John Wiley, New York, 15, 1967, p. 204.
(5) A. T. Nielsen et W. J. Houlihan dans R. Adams, *Organic Reactions*, John Wiley, New York, 16, 1968, p. 7.
(6) M. Calmon et J. P. Calmon, Résultats non publiés.
(7) F. M. Menger et J. H. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4211.

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex*

et

Laboratoire de Chimie, École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du* 5 α *diméthyl*-24 *cholène*-22 trans *ol*-3 β. Note (*) de MM. **Alain Métayer** et **Michel Barbier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse du 5 α diméthyl-24 cholène-22 *trans* ol-3 β **2** *a* est décrite. Ce stérol C_{26} est identique au produit naturel précédemment isolé du Tunicier *Halocynthia roretzi*.

Trois stérols à 26 atomes de carbone ont été trouvés à ce jour dans la nature : le diméthyl-24 choladiène-5.22 ol-3 β **1** [(1), (2), (3)], le 5 α-diméthyl-24 cholène-22 ol-3 β **2** *a* [(3), (4)] et le diméthyl-24 choladiène-7.22 ol-3 β **3** [(3), (5)]. La synthèse de **1** a été décrite par Fryberg et coll. (6) et celle de **3** par Kobayashi et coll. (7). Dans la présente Note nous décrivons la synthèse de **2** *a* (8).

L'acide hydroxy-3 β cholène-5 oïque-24 **4** *a* est acétylé (anhydride acétique/pyridine); l'acétate obtenu **4** *b* est hydrogéné (H_2/Pd dans l'acétate d'éthyle); on prépare ainsi l'acétate de l'acide 5 α-hydroxy-3 β cholanoïque **5**. La décarboxylation oxydante de cet acide par le tétracétate de plomb et l'acétate de cuivre dans le mélange benzène-anhydre-pyridine (9) conduit à la formation de l'oléfine **6** avec un rendement de 55 %; R_f 0,70 en CCM (10) sur film de SiO_2 « Schleicher et Schüll » (pentane-acétate d'éthyle 95 : 5); ce produit fond à 102-107° (méthanol). Le spectre infrarouge de **6** mesuré dans $HCCl_3$ possède les bandes caractéristiques du méthylène à 1640 et 910 cm^{-1}. En RMN (11) on observe un système ABC; les protons méthyléniques résonnent à 4,75 et $4{,}90.10^{-6}$; le proton éthylénique en 22 est à $5{,}05.10^{-6}$; il est couplé avec le proton méthylénique *trans* résonnant à $4{,}90.10^{-6}$ (J = 4 c/s); le couplage *cis* entre le proton éthylénique et le proton méthylénique résonnant à $4{,}75.10^{-6}$ est de 2,5 c/s; les méthyles 18, 19 et 21 résonnent respectivement à 0,70, 0,82 et $1{,}05.10^{-6}$ (doublet J = 6,5 c/s). Le spectre de masse montre l'ion moléculaire à *m/e* 372 ainsi que les fragmentations attendues pour la structure **6**. L'ozonolyse de **6** effectuée à — 60°C dans CH_2Cl_2/Py 9 : 1 suivie de l'ouverture de l'ozonide par AcOH/Zn fournit l'aldéhyde **7** 20 S (12) avec un rendement de 80 %; R_f 0,45 en CCM sur film de SiO_2 « Schleicher et Schüll », système pentane-acétate d'éthyle 9 : 1, révélation par la dinitro-2.4 phénylhydrazine/HCl ou par H_2SO_4 à 100°C. Cet aldéhyde **7** est soumis immédiatement et sans purification à une réaction de Wittig; sa purification introduirait le risque d'une épimérisation en 20 conduisant ainsi à un mélange R et S. La réaction de Wittig est effectuée sous azote, avec le bromure d'isobutyltriphénylphosphonium et le butyllithium dans l'heptane-éther 3 : 5. Après extraction, on isole par CCM préparatives (SiO_2, pentane-acétate d'éthyle 7 : 3) deux produits correspondant par leurs R_f au stérol attendu **2** *a* (R_f 0,45) et à son acétate **2** *b* (R_f 0,85),

a, R=H b, $R=CH_3CO$ c, $R=CH_3CH_2CO$

Le rendement de cette réaction en (**2** *a* + **2** *b*) est d'environ 50 %; les proportions relatives sont de 2 : 1. Ces deux produits sont encore des mélanges ainsi que le révèlent des CCM sur $Al_2O_3/AgNO_3$. Après saponification des acétates on a réuni aux stérols et propionylé; la purification est alors continuée par CCM préparatives sur $Al_2O_3/AgNO_3$ 3 : 1 (hexane-benzène 150 : 45). Deux produits principaux de R_f 0,65 et 0,50 sont ainsi obtenus.

Le propionate de R_f 0,65 a été identifié à **2** *c* [22 *trans*, 20 R ([12])]. Il fond à 105-108°C. Le stérol **2** *a* préparé par saponification, fond à 121-123°C (prismes, méthanol); $(\alpha)_D^{20} + 6 \pm 2°$ ($HCCl_3$). Tous les spectres ont été mesurés sur le propionate **2** *c*. Le spectre de masse montre l'ion moléculaire à *m/e* 428 et des fragmentations principales à 358 (coupure vinylique C_{20}-C_{22} avec transfert d'un H), 329 (M-chaîne C_7H_{13} avec transfert de 2 H) 257 (M-74-C_7H_{13}) [([3]), ([5])]. Le spectre de RMN ([11]) possède les signaux d'un système AB correspondant aux protons 22 et 23 à 5,22 et $5{,}30.10^{-6}$ (J = 3 c/s); les méthyles 18, 19, 21 et 25,26 résonnent respectivement à 0,67, 0,82, 1 (doublet pour 3 H, J = 6,5 c/s) et $0{,}87.10^{-6}$ (doublet pour 6 H, J = 6,5 c/s). Le spectre infrarouge (KBr) montre la bande caractéristique de déformation d'une insaturation *trans* à 965 cm^{-1}.

Ces résultats sont identiques à ceux fournis par le propionate **2** *c* du stérol naturel isolé du Tunicier *Halocynthia roretzi*. Les intensités relatives des fragments correspondant en spectrométrie de masse à l'élimination de la chaîne latérale sont les mêmes [*voir* à ce sujet ([2]), ([3]), ([5])]. Les produits naturels et de synthèse ont mêmes R_f en CCM et mêmes temps de rétention en CGL ([10]) (colonne d'OV 101, 1,5 %). Le rendement en propionate **2** *c* purifié est d'environ 10 % par rapport à l'oléfine **6**.

Le propionate de R_f 0,50 isolé au cours des CCM préparatives ($Al_2O_3/AgNO_3$) est probablement l'isomère *cis* de **2** *c*; cette substance est en cours d'étude; elle est présente dans les proportions 3 : 2 par rapport au composé *trans*.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) D. R. IDLER, P. M. WISEMAN et L. M. SAFE, *Steroids*, 16, 1970, p. 451.
([2]) A. ALCAIDE, J. VIALA, F. PINTE, M. ITOH, T. NOMURA et M. BARBIER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1386.
([3]) J. VIALA, M. DEVYS et M. BARBIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3626.
([4]) T. R. ERDMAN et R. H. THOMSON, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 5163.
([5]) J. VIALA, *Thèse de Doctorat* de 3e *cycle*, Orsay, 1972.
([6]) M. FRYBERG, A. C. OEHLSCHLAGER et A. M. UNRAU, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1194.
([7]) M. KOBAYASHI, R. TSURU, K. TODO et H. MITSUHASHI, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2935.
([8]) 7e Communication sur des stérols à 26 atomes de carbone; pour la 6e, *voir* ([5]).
([9]) A. S. NARULA et S. DEV, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1119.
([10]) CCM : Chromatographie sur couche mince; CGL : chromatographie gaz-liquide.
([11]) Les spectres de RMN ont été mesurés dans $CDCl_3$ sur un appareil « Varian A 60 », la raie du tétraméthylsilane étant prise comme zéro de référence. Les spectres de masse ont été mesurés sur un appareil « A. E. I. » M S 9.
([12]) D. H. R. BARTON, T. SHIOIRI et D. A. WIDDOWSON, *Chem. Comm.*, 1972, p. 939.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide* Δ_1*-tétrahydrocannabivarolique, nouveau constituant du* Cannabis sativa L. Note (*) de M. **Michel Paris**, Mlle **Christiane Ghirlanda**, MM. **Marcel Chaigneau** et **Lucien Giry**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un nouveau cannabinoïde est extrait des feuilles fraîches de *Cannabis sativa* L., originaire d'Afrique du Sud. Par couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse, il est identifié à l'acide Δ_1-tétrahydrocannabivarolique (ou acide propyl-Δ_1-THC).

Poursuivant nos recherches (1) sur le *Cannabis sativa* L., il a paru intéressant d'étudier de manière approfondie les composés polaires (2) et de vérifier la présence, dans certains échantillons, de cannabinoïdes à chaîne propylique [(3), (4), (5)].

Les recherches ont été faites à partir d'un extrait préparé de la façon suivante : 600 g de feuilles fraîches de *Cannabis sativa* L. originaire d'Afrique du Sud (graines UNC 255) et cultivé au Phytotron de Gif-sur-Yvette (C. N. R. S.) sont stabilisés dans l'alcool méthylique bouillant. La teinture est concentrée, séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée, évaporée sous pression réduite à $t < 40°C$. Le résidu d'évaporation, pesé, est repris par le minimum d'hexane.

L'analyse de cet extrait est faite par chromatographie sur couche mince de silice selon des méthodes déjà décrites [(6), (7), (8)]. Il renferme quatre cannabinoïdes principaux; trois correspondent respectivement (R_f décroissant) au tétrahydrocannabinol (THC ou pentyl-THC), tétrahydrocannabivarol (THCV ou propyl-THC) et à l'acide tétrahydrocannabinolique (ATHC ou acide pentyl-THC); celui de R_f le plus bas n'est pas signalé dans la littérature (composé X).

Après chauffage de cet extrait (par exemple au bain-marie bouillant à reflux pendant 1 h), on n'observe plus, par chromatographie sur couche mince, que deux taches correspondant aux THC et THCV ce qui fait soupçonner, pour le composé X, un comportement identique à l'ATHC, c'est-à-dire une décarboxylation par chauffage (8).

Par chromatographie en phase gazeuse, avec un détecteur à ionisation de flamme et une colonne de 3 % OV 17 chauffée à 220°C, on observe, avant silylation, deux pics principaux correspondant aux THCV et THC; tandis qu'après silylation, quatre pics apparaissent, correspondant aux composés suivants : THCV, THC, X et ATHC (dans l'ordre des temps de rétention). Ensuite l'identification est faite par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. L'extrait est purifié préalablement sur colonne d'acide silicique, en utilisant comme éluant l'hexane à 25 % de benzène. On obtient de la sorte les cannabinoïdes

débarrassés des graisses et chlorophylles. Les fractions ainsi recueillies sont alors injectées avant et après silylation.

Les cannabinoïdes silylés sont caractérisés à l'aide d'un spectromètre de masse « MAT » type CH 4 par leur pic moléculaire, par les ions de fragmentation résultant de la perte de [—OSi Me_3] et de [—COOSi Me_3], ainsi que par un pic *m/e* 147 de grande intensité correspondant à un ion de réarrangement $\left[(CH_3)_3\,Si—\overset{+}{O}=Si\,(CH_3)_2\right]$.

Pour le cannabinoïde X, un schéma de fragmentation [(9) à (12)], semblable à celui du THCV, est donc proposé sur la figure ci-jointe. L'existence du pic [M—(—COO Si Me_3)] confirme la présence d'un carboxyle dans

la molécule. De même, l'absence de fragmentation de la chaîne latérale, comme nous l'avons observé pour l'ATHC, implique une stabilisation par la présence de la fonction carboxyle silylée sur le noyau aromatique.

En résumé, les intensités relatives des principaux faisceaux d'ions *m/e* sont les suivantes : 474 (M) (4,4), 461 (14,4), 460 (37,5), 459 (pic de base, 100,0), 419 (7,4), 392 (6,2), 391 (19,7), 386 (6,7), 385 (6,1), 371 (5,0), 367 (5,1), 357 (3,6), 303 (5,7), 192 (5,6), 188 (5,4), 149 (7,5), 148 (5,0), 147 (26,5).

Pour ce composé, non encore signalé à notre connaissance, nous proposons le nom d'*acide* Δ_1*-tétrahydrocannabivarolique* (acide propyl-Δ_1-THC).

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) M. Paris et Dalal el Mounajjed, *Ann. pharm. fr.*, 30, 1972 (à paraître).

(2) R. Mechoulam, Z. Ben-Svi, B. Yagnitinsky et A. Shami, *Tetrahedron Letters*, n° 28, 1969, p. 2339.

(3) L. Vollner, D. Bienick et F. Korte, *Tetrahedron Letters*, n° 3, 1969, p. 145.

(4) E. W. Gill, W. D. M. Paton et R. G. Pertwee, *Nature*, 228, 1970, p. 134.

(5) F. W. H. M. Merkus, *Nature*, 232, 1971, p. 579.

(6) M. Paris et F. Demésy, *Pl. méd. et Phyto.*, 5 (1), 1971, p. 28.

(7) F. W. H. M. Merkus, M. G. J. Jaspers Van Wouw et J. F. C. Roovers-Bollen, *Nature*, 107, 1972, p. 98.

(8) A. M. A. Verwey et A. H. Witte, *Pharm. Weekblad*, 107, 1972, p. 153.

(9) H. Budzikievicz, R. T. Alpin, D. A. Lightner, C. Djerassi, R. Mechoulam et Y. Gaoni, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1881.

(10) U. Claussen, H. W. Fehlaber et F. Korte, *Tetahedron*, 22, 1966, p. 3535.

(11) R. A. de Zeeuw, J. Wijsbeek, D. D. Breimer, T. B. Vree, C. A. M. Van Ginneken et J. M. Van Rossum, *Science*, 175, 1972, p. 778.

(12) T. B. Vree, D. D. Breimer, C. A. M. Van Ginneken, J. M. Van Rossum, R. A. de Zeeuw et A. N. Witte, *Clin. Chim. Acta*, 24, 1971, p. 365.

M. P. et C. G. :
Laboratoire de Matière médicale,
Faculté de Pharmacie,
Université Paris-XI,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris;*
M. C. et L. G. :
Service d'Analyse des Gaz
du C. N. R. S.,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction d'amides aliphatiques tertiaires par les métaux alcalins en solution dans l'hexaméthyl-phosphotriamide (HMPT). Formation d'alcools.* Note (*) de M. **Marc Larchevêque** et Mlle **Thérèse Cuvigny**, présentée par M. Henri Normant.

Les amides aliphatiques tertiaires sont aisément réduits par les solutions de potassium ou sodium dans le HMPT en présence d'un cosolvant protique. Cette réaction conduit, avec un excès de métal, aux alcools correspondants avec de très bons rendements.

La réduction des amides dans divers milieux a été fort étudiée, ces dernières années, mais les auteurs se sont surtout intéressés à quelques amides particuliers.

Ainsi, Birch obtient des aldéhydes en traitant par le sodium dans l'ammoniac liquide des amides possédant un groupement phényle sur le carbone ou l'azote et il étudie l'influence du cosolvant protique sur la formation de l'aldéhyde ([1]).

Goutarel clive des amides encombrés par le lithium en solution dans l'éthylamine, il isole des amines et, dans le cas d'amino-glyco-stéroïdes, des composés O-déméthylés ([2]).

Les méthodes électrochimiques ont été également utilisées : Horner réduit les amides aromatiques en alcool benzylique et amines diverses ([3]), mais Benkeser développe à partir d'amides aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires une réaction d'électrolyse plus générale qui permet l'accès aux aldéhydes ou aux alcools selon que l'on opère ou non en présence d'agent protique ([4]).

Enfin, la réduction de l'acétamide par des électrons solvatés formés par électrolyse, en milieu HMPT/LiCl vient d'être observée en présence d'un acide. Elle conduit à un mélange éthanol/éthylamine ([5]).

Nous nous sommes intéressés à la réduction des amides par les solutions métal alcalin/HMPT que nous avons déjà employées avec succès dans le cas de composés carbonylés, de nitriles et d'esters ([6]).

Le mode opératoire général est le suivant : A 0,1 at-g de métal dans 20 cm^3 de HMPT et 20 cm^3 d'éther on ajoute, dès que la coloration bleue apparaît, l'amide dilué d'un égal volume d'éther et additionné d'une « source de protons ». On maintient l'agitation jusqu'à disparition du métal et hydrolyse.

Résultats. — 1° *Nature de l'amide.* — Les amides aliphatiques primaires et secondaires ont conduit, quel que soit le métal, à des mélanges complexes. Nous avons donc limité notre travail à l'étude des amides aliphatiques tertiaires. Ces derniers $RCONR'_2$ sont réduits de façon satisfaisante que R soit linéaire ou ramifié, R' linéaire ou cyclique.

2° *Nature du métal. Rapport métal/amide.* — En présence de tert. butanol, le potassium réduit les amides aliphatiques tertiaires en aldéhyde et alcool, la proportion d'alcool croissant avec la quantité de métal utilisée

$$RCONR'_2 \rightarrow RCHO + RCH_2OH + R'_2NH.$$

Nous n'avons pas réussi à isoler des aldéhydes purs, même en employant une faible quantité de métal (2 M pour 1 amide) (tableau I, essais 1 et 2). Par contre, les alcools sont obtenus avec de bons rendements si 1 mol d'amide est en présence de 5 ou 6 at-g de métal (tableau I, essais 5 à 12). La réaction est terminée en quelques heures.

TABLEAU I

Essais effectués en présence de potassium et d'alcool tertiobutylique

N° essai	Amide	Potassium/ amide	t (°C)	Résultats Aldéhyde (%)	Alcool (%)	Amide récupéré (%)
1.	$C_6H_{13}CONMe_2$	2/1	0	10	41	40
2.	$C_6H_{13}CONEt_2$	2/1	0	13	14	48
3.	$C_8H_{17}CONMe_2$	2/1	—40	43	18	–
4.	$C_{11}H_{23}CONMe_2$	4/1	—40	27	53	–
5.	$C_8H_{17}CONMe_2$	6/1	0	–	78	–
6.	$C_{11}H_{23}CONMe_2$	6/1	0	–	70	–
7.	»	6/1	—40	–	100	–
8.	$C_6H_{13}CH(C_4H_9)CONMe_2$	6/1	0	–	58	5
9.	$Me_2CHCH_2CH_2C(Me_2)CONMe_2$	6/1	—40	–	78	–
10.	$C_6H_{13}CONEt_2$	6/1	—40	–	65	15
11.	$C_7H_{15}CON$ (cycle)	6/1	0	–	83	–
12.	$C_7H_{15}CON$ (cycle)O	6/1	0	–	60	–

Le sodium clive également les amides en aldéhyde et alcool, mais plus lentement, la scission est cependant accélérée si le tert. butanol est remplacé par le butanol plus acide. L'emploi de 5 ou 6 at-g de sodium par molécule d'amide fournit les alcools purs (tableau II, essais 3 à 5).

TABLEAU II

Essais effectués en présence de sodium à 0°

N° essai	Amide	Sodium/ amide	Donneur de protons	Résultats Aldéhyde (%)	Alcool (%)	Amide récupéré (%)
1.	$C_6H_{13}CONMe_2$	2,5/1	*n*-BuOH	5	30	50
2.	$C_7H_{15}CONMe_2$	2,5/1	*t*-BuOH	–	30	50
3.	$C_6H_{13}CONMe_2$	5/1	*n*-BuOH	–	70	–
4.	$C_7H_{15}CONMe_2$	5/1	»	–	75	–
5.	»	6/1	$ClNH_4$	–	50	–

Quelle que soit la quantité de lithium mise en œuvre, les amides conduisent à des mélanges où dominent l'aldéhyde, l'alcool et l'amide initial.

3° *Influence de la source de proton.* — Nous avons réalisé quelques expériences avec divers agents protiques en présence de sodium (sodium/amide : 2,5). La formation de l'aldéhyde n'est pas favorisée par un cosolvant plus « acide » (MeOH). Quant au phénol, son acidité est trop élevée, il se forme un phénate et l'amide n'est pas réduit (tableau III).

TABLEAU III

Essais effectués en présence de sodium à 0°, sodium/amide : 2,5/1

Amide	Donneur de protons	Résultats: Aldéhyde (%)	Alcool (%)	Amide récupéré (%)
$C_7H_{15}CONMe_2$	$ClNH_4$	–	28	50
$C_8H_{17}CONMe_2$	CH_3COONH_4	–	58	39
	MeOH	16	35	42
	PhOH	Essai négatif		

DISCUSSION. — Il est admis que la première étape de la réduction des amides par les électrons solvatés ou par voie électrochimique est la formation d'un gem-aminoalcoolate :

$$\mathrm{R{-}CO{-}N}\!\!<\ \xrightarrow{(\mathrm{HMPT},\,e)^-\,\mathrm{M}^+}\ \mathrm{R{-}\dot{C}(O^-){-}N}\!\!<\ \longleftrightarrow\ \mathrm{R{-}\underline{C}(O^\bullet){-}N}\!\!<$$

$$\mathrm{R{-}\underline{C}(O^\bullet){-}N}\!\!<\ \xrightarrow{\mathrm{H}^+}\ \mathrm{R{-}C(H)(O^\bullet){-}N}\!\!<\ \xrightarrow{(\mathrm{HMPT},\,e)^-\,\mathrm{M}^+}\ \mathrm{R{-}C(H)(O^-){-}N}\!\!<$$

La décomposition de cet alcoolate conduit à l'aldéhyde :

$$\mathrm{R{-}CH(O^-){-}N}\!\!<\ \longrightarrow\ \mathrm{RCHO} + \bar{\mathrm{N}}\!\!< \qquad (I)$$

Ce dernier est immédiatement réduit en alcool de préférence à l'amide encore inattaqué.

Il est intéressant de remarquer que les réductions opérées dans l'ammoniac liquide [1] ou par des méthodes électrochimiques dans les amines légères [4] conduisent, en présence de cosolvant protique, aux aldéhydes.

En milieu M/HMPT, quel que soit le donneur de proton utilisé, nous accédons directement à l'alcool. Ce résultat nous incite à penser que la scission de l'alcoolate selon (1) est plus rapide que sa protonation.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) A. J. Birch, J. Cymerman-Craig et M. Slaytor, *Austral. J. Chem.*, 8, 1955, p. 512.
(2) R. Khuong-Huu, C. Monneret, I. Kabore et R. Goutarel, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1935.
(3) L. Horner et H. Neumann, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3462.
(4) R. A. Benkeser, H. Watanabe, S. J. Mels et M. A. Sabol, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1210.
(5) L. A. Avaca et A. Bewick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, II, 1972, p. 1712.
(6) M. Larchevêque et T. Cuvigny, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 794; T. Cuvigny, M. Larchevêque et H. Normant, *Ibid.*, 274, série C, 1972, p. 797; T. Cuvigny et M. Larchevêque, *Ibid.*, 275, série C, 1972, p. 241.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des sels de sodium de monophosphoramides.* Note (*) de MM. **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les sels de sodium de monophosphoramides peuvent être préparés très commodément par action du cyanure de sodium sur les amino-2-oxo-2-dioxaphospholannes 1.3.2.

Les sels des monophosphoramides (I) sont peu connus par suite de leur difficulté d'accès :

$$\underset{\text{(I)}}{(R)(R')N{-}P(=O)(ONa)_2} \qquad \underset{\text{(II)}}{(R)(R')NP(=O)(OCH_2Ar)_2} \qquad \underset{\text{(III)}}{ROP(=O)(ONa)_2}$$

E. Guibe-Jampel, M. Wakselman et M. Vilkas ([1]) obtiennent ces composés sous forme de sel de baryum insoluble, par aminolyse du sel de baryum du chlorure de N-phosphoryl N'-méthyl-imidazolium. D'autres auteurs [([2]), ([3])] préparent (I) par hydrogénolyse des dérivés benzyliques (II). Le champ d'application de ces deux méthodes est assez restreint. Dans le premier cas, il ne convient pas aux amines aromatiques. Dans le second, il ne s'applique pas aux composés sensibles à l'hydrogénation catalytique.

Dans une récente Note ([4]), nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation des monoesters de l'acide orthophosphorique (III) par action du cyanure de sodium sur les dioxaphospholannes (IV) :

$$\underset{\text{(IV)}}{ROP(=O)\langle O{-}CH_2{-}CH_2{-}O\rangle} \qquad \underset{\text{(V)}}{(R)(R')NP(=O)\langle O{-}CH_2{-}CH_2{-}O\rangle} \qquad \underset{\text{(VI)}}{ClP(=O)\langle O{-}CH_2{-}CH_2{-}O\rangle}$$

Dans cette Note nous montrerons que cette réaction peut être étendue aux amino-2-oxo-2 dioxaphospholannes-1.3.2 (V) pour conduire aux monophosphoramides (I).

Les composés (V) se préparent aisément et avec d'excellents rendements par action du chlorure du phosphate d'éthylène (VI) sur une amine primaire ou secondaire en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique, la triéthylamine par exemple et dans un solvant tel que le benzène.

Le tableau (I) présente quelques composés obtenus.

L'action de deux molécules de cyanure de sodium sur une molécule de phosphoramide (V) dans le diméthylsulfoxyde par exemple conduit

TABLEAU I

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>N-P(=O)<\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}\quad (a)$$

$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}>N-$	F (°C) (produit brut)	Rdt (%)	RMN (H) δ (10^{-6}) (TMS) $CDCl_3$ *a*	*b*	*c*
O(morpholino, *c* *b*)N—	121	80	m 4,4	m 3,18	m 3,65
C_6H_5 (*b*)—NH (*c*)—	123	70	m 4,38	m 7,15	6,7
CH_3—N(pipérazino, *c* *b*)N—	50	95	m 3,97	m 3,12	t 2,15
C_2H_5O—C_6H_4 (*b*)—NH—	150	80	m 42	6,9	–
C_6H_5 (*b*)—CH_2—CH(CH_3 *c*)—NH—	131	72	m 4,3	s 7,3	1,15
C_6H_5 (*b*)—CH_2—C(CH_3)(CH_3) (*c*)—NH—	148	84	m 4,35	s 7,35	s 1,3
C_6H_5 (*b*)—CH_2—C(=N—CH₂—CH₂—N<) (imidazolinyl)	118	90	m 4,3	s 7,33	–
naphtyl (*b*)—CH_2—C(=N—CH₂—CH₂—N<) (imidazolinyl)	128	90	m 4,25	m 7,7	–

Déplacement chimique de quelques groupements caractéristiques : m, multiplet; s, singulet; t, triplet.

après quelques heures de réaction vers 80°C à un précipité blanc constitué par le sel disodique (I).

Les sels disodiques des monophosphoramides (I) préparés (tableau II) sont des solides blancs. Ils sont solubles dans l'eau en donnant une solution franchement alcaline, insolubles dans les solvants organiques. Contrairement aux monoesters (III) il n'est pas possible de doser acidimétriquement

TABLEAU II

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!N{-}P(=O)(ONa)_2$$

$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$>N—	Rdt (%)	RMN (H) δ (10^{-6}) D_2O b	c
O<(CH₂ c)(CH₂ b)>N— (morpholino)	83	m 2,9	m 3,7
C_6H_5—NH (b)	90	m 7,08	–
CH_3—N<(c)(b)>N—	88	m 2,8	m 2,35
C_2H_5O—C_6H_4(b)—NH—	78	6,97	–
C_6H_5(b)—CH_2—CH(CH_3 c)—NH	83	s 7,36	1,05
C_6H_5(b)—CH_2—C(CH_3)(CH_3) (c)—NH	73	s 7,33	s 1,18
C_6H_5(b)—CH_2—C(=N—CH₂—CH₂—N—) (imidazolinyl)	85	s 7,37	–
naphtyl(b)—CH_2—C(=N—CH₂—CH₂—N—) (imidazolinyl)	72	m 7,8	–

la seconde acidité des phosphoramides (I) par suite des pka élevés des monophosphoramides. La structure de ces composés est fixée par les analyses élémentaires et la résonance magnétique nucléaire protonique.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) E. GUIBE-JAMPEL, M. WAKSELMAN et M. VILKAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1308.
([2]) F. R. ATHERTON, H. T. OPENSHAW et A. R. TODD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 382.
([3]) B. C. SAUNDERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2921.
([4]) N. T. THUONG et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1125.

Laboratoire de Chimie organique
du Phosphore-S. A. B.,
Centre Marcel Delépine-C. N. R. S.,
45045 Orléans-Cedex.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Analyse conformationnelle de l'hormone hypothalamique* TRF *par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de

MM. **Jean-Claude Boilot**, **Bernard Clin**, Mlle **Anne-Marie Bellocq** et M. **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'analyse conformationnelle de l'hormone hypothalamique TRF : L-pyroglutamyl-L-histidyl-L-prolinamide (PCA-His-Pro NH_2) a été entreprise par différentes méthodes physicochimiques, notamment par un calcul conformationnel (1), par spectroscopie Raman (2) et par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (3). Dans cette Note, nous présentons une étude du spectre de résonance magnétique protonique de cette hormone en solution aqueuse et dans la pyridine. L'orientation des résidus les uns par rapport aux autres est déduite de certaines constantes de couplage.

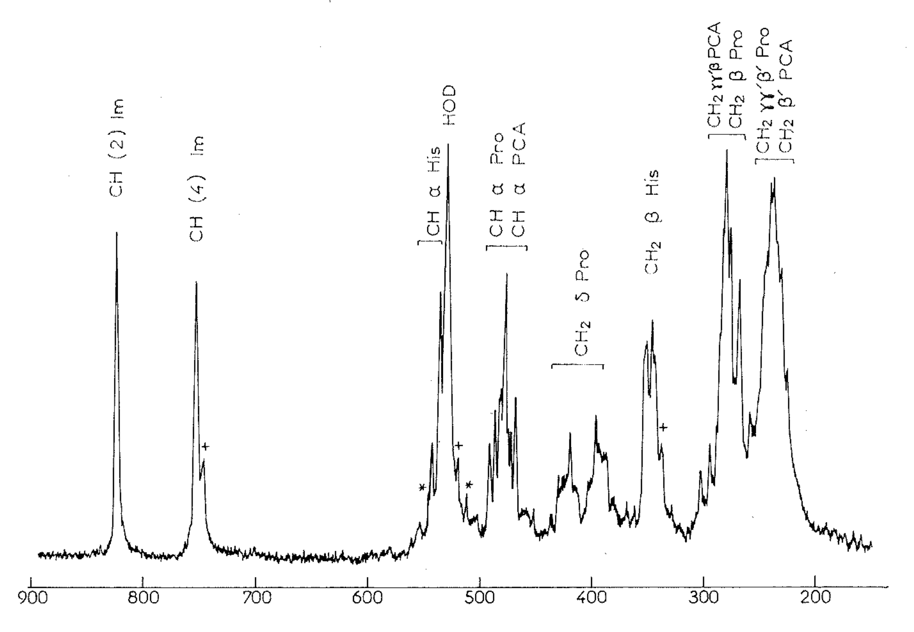
Partie expérimentale. — Le TRF et les composés modèles nous ont été donnés par le Docteur Studer de la Société « Hoffmann-La Roche » (Bâle). Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre « Varian H.A. 100 » et les découplages effectués avec un découpleur homonucléaire « Muirhead D-890-B ». Les concentrations des solutions étaient de 0,5 m/l. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS pris comme référence externe. Les pics marqués + proviennent d'une impureté; nous pensons qu'il s'agit du composé L-PCA-D-His-L-Pro NH_2.

Résultats et discussion. — L'attribution du spectre de résonance magnétique protonique du TRF en solution aqueuse proposée sur la figure, a été effectuée par comparaison avec les spectres des acides α-aminés constituant la molécule [(4), (5)] et avec ceux de composés modèles tels que les L-pyroglutamyl-méthylamide, N-acétyl-L-histidine, N-acétyl-L-prolinamide, L-pyroglutamyl-L-histidyl-méthylester et L-pyroglutamyl-L-histidyl-diméthylamide (PCA-His-DMA), que nous avons nous-mêmes analysés (6). D'autre part, les découplages spin-spin permettent d'identifier les protons vicinaux CH—NH, CH—CH_2 et CH_2—CH_2 de chaque résidu. L'interprétation effectuée par cette seconde méthode est en parfait accord avec celle déduite de l'analyse comparative; nous ne la détaillerons pas ici (6).

Afin de déterminer les déplacements chimiques des protons portés par les atomes d'azote, nous avons analysé le spectre RMN du TRF en solution dans la pyridine d_5 (6). L'examen comparé des spectres du TRF et de PCA-His-DMA dans ce dernier solvant permet de situer facilement

les raies de résonance des protons du groupement NH_2 à 7,84 et $9{,}20.10^{-6}$. Le doublet à $8{,}97\text{-}9{,}05.10^{-6}$ provient du groupement amide du résidu His puisqu'il est transformé en un singulet par irradiation du pic H_α His. Enfin le NH du résidu PCA apparaît simple à $8{,}97.10^{-6}$.

Conformation du squelette. — Une isomérie *cis-trans* autour de la liaison His-Pro est possible. La résonance du proton H_α Pro paraît unique sur le spectre du TRF en solution aqueuse, ceci suggère que l'une des



Spectre RMN du TRF en solution dans D_2O.

formes prédomine. Par comparaison avec l'acétyl-prolinamide [6], nous pensons qu'il s'agit de la forme *trans*. Par ailleurs, l'addition de pyridine à la solution aqueuse de TRF provoque le déplacement vers les champs forts des protons δ-Pro. Ce résultat est en faveur de la structure dans laquelle ces protons δ-Pro sont en position anti par rapport au carbonyle du résidu His [7] et suggère par conséquent que l'isomère *trans* existe de façon prépondérante dans la solution aqueuse de TRF. Toutefois, il n'est pas possible d'exclure totalement la présence d'isomère *cis*. En effet, des raies de faible intensité sont relevées vers $4{,}60.10^{-6}$ sur le spectre du TRF à $pD = 9$ et 1. Signalons qu'un faible pourcentage de forme *cis* (15 %) est détecté par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 dans la solution aqueuse de TRF [3].

En solution dans la pyridine, les protons du groupement NH_2 donnent lieu à deux pics séparés par 136 c/s. Cet écart important ne provient pas

seulement de l'influence différente du carbonyle sur les deux protons NH, mais résulte d'interactions spécifiques. Il est probable que l'un des protons est associé avec le solvant, et que l'autre forme une liaison hydrogène intramoléculaire. Le calcul conformationnel du TRF indique que les structures, dans lesquelles un des protons du groupement NH_2 est associé par liaison hydrogène au carbonyle du résidu histidyle, correspondent à des formes stabilisées ([1]). Cette structure est d'ailleurs en accord avec celle proposée par Fermandjian et ses collaborateurs pour le TRF en solution dans le diméthylsulfoxide ([8]).

L'équation de Bystrov ([9]) permet de relier la constante de couplage $^3J_{NH-CH}$ et l'angle de rotation Φ autour de la liaison $N-C_\alpha$ ([10]). La valeur 8 Hz de cette constante dans le résidu histidyle conduit à trois géométries définies par $\Phi = -150$, -90 et $+60°$. Cette dernière valeur doit être rejetée car elle se situe dans une zone stériquement défavorisée, par contre les deux premières correspondent à des structures permises ([1]).

Conformation de la chaîne latérale de l'histidine. — Les constantes de couplage $C_\alpha H-C_\beta H$ fournissent des indications sur la conformation de la chaîne latérale de ce résidu. Dans l'hypothèse d'une réorientation rapide autour de la liaison $C_\alpha-C_\beta$, Pachler a montré comment évaluer à partir des constantes de couplage mesurées ([11]) les populations *a*, *b*, *c* des rotamères étoilés A, B, C correspondant respectivement aux angles de rotation $\chi_1 = 60$, 180 et 300° ([10]). En adoptant les valeurs des constantes de couplage J_t et J_g entre protons vicinaux gauche et trans proposées par Abraham et Mc Laughlan ([12]) ($J_t = 13,56$ Hz, $J_g = 2,60$ Hz) nous déduisons des constantes mesurées sur le spectre du TRF en solution aqueuse ($J_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta'} = 8$ Hz) que les rotamères B et C sont également favorisés ($b = c = 50$ %).

Les constantes de couplage $J_{\alpha\beta}$ et $J_{\alpha\beta'}$ peuvent être interprétées d'une manière différente, si on suppose que la rotation autour de la liaison $C_\alpha-C_\beta$ est figée. L'utilisation de la corrélation proposée par Pachler ([11]) pour décrire la dépendance angulaire des constantes de couplage des protons vicinaux conduit à deux géométries possibles du TRF, définies par $\chi_1 = 148$ et 332°. Notons que ces deux structures se déduisent des rotamères B et C par une rotation de 32°.

En solution dans la pyridine, la chaîne latérale de l'histidine adopte une structure différente de celle qu'elle prend dans l'eau. En effet, les constantes de couplage mesurées en solution pyridinique ([13]) et aqueuse sont différentes. Dans l'hypothèse d'une réorientation rapide, les valeurs des constantes de couplage [$J_{\alpha\beta} = 8,8$ Hz, $J_{\alpha\beta'} = 4,5$ Hz ([13])] permettent de conclure que si les deux formes B et C existent encore en quantité importante, le rotamère A est également présent.

L'ensemble de ce travail sera présenté au cours d'une prochaine publication.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. Belle, M. Montagut, et A. M. Bellocq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 471.
(2) A. M. Bellocq, J. C. Boilot, E. Dupart et M. Dubien, *Comptes rendus*, 276, série, C 1973, à paraître.
(3) R. Deslauriers, C. Garrigou-Lagrange, A. M. Bellocq et I. C. P. Smith, *F. E. B. S. Letters* (à paraître).
(4) G. C. K. Roberts et O. Jardetzky, *Advances in Protein Chem.*, 24, 1970, p. 447.
(5) M. Vitores, B. Clin et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(6) J. C. Boilot, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, juillet 1972, n° C. N. R. S. A. O. 7468.
(7) V. Madison et J. Schelman, *Biopolymers*, 9, 1970, p. 511.
(8) S. Fermandjian, P. Pradelles, P. Fromageot et J. J. Dunand, *F. E. B. S. Letters* (à paraître).
(9) V. F. Bystrov, S. L. Portnova, V. E. Tsetlin, V. I. Ivanov, et Y. A. Ovchinnikov, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 493.
(10) I. U. P. A. C.-I. U. B., Commission on Biochemical Nomenclature, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 3471.
(11) K. R. G. Pachler, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 2085 et 20, 1964, p. 581.
(12) R. J. Abraham et K. A. Mc Laughlan, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 513.
(13) G. Flouret, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 843.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Orientation de colorants dans un cristal liquide nématique.*

Note (*) de Mmes **Ambjörg Hochapfel**, **Danielle Lecoin** et M. **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'orientation du rouge de méthyle et de la phéophytine *a* a été étudiée dans un milieu nématique d'acide diènique. L'effet observé a été comparé à l'orientation constatée dans d'autres milieux nématiques.

Introduction. — Dans le cadre de la recherche entreprise au laboratoire, de matrices nouvelles destinées à orienter des molécules de pigments [(1), (2)], nous avons étudié certaines propriétés de la phase nématique de l'acide undécadièn-2.4 oique-1. Maier et Markau ont déjà montré (3) par dichroisme des bandes infrarouges, que ce composé pouvait s'orienter par frottement. Notre étude porte sur les variations d'intensité des bandes d'absorption d'un soluté dans cette phase nématique, orientée selon Chatelain (4) en fonction de l'angle de polarisation de la lumière incidente. Nous avons employé comme solutés, le rouge de méthyle et la phéophytine *a*. Nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus dans d'autres nématiques.

Préparation du nématique. — La synthèse de l'acide undécadièn-2.4 oique-1 (AUD) est très délicate. Les méthodes de condensation malonique sur le nonen-2 al-1 [(5), (6)] ont échoué. Nous avons ensuite suivi la voie indiquée par Markau et Maier (7) :

Le nonen-2 al-1 a été transformé en diacétal

$$CH_3(CH_2)_5CH=CHCH(OC_2H_5)_2$$

avec de l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide *p*-toluènesulfonique dans l'éthanol absolu (8). Le produit a été isolé par distillation fractionnée $É_{10}$ 128°C avec un rendement de 86 %.

Nous avons obtenu le produit de condensation

$$CH_3(CH_2)_5CH=CHCH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

en faisant réagir le diacétal avec de l'éthylvinyléther en présence de chlorure de zinc dans l'acétate d'éthyle à 40-45°C (8). Le produit a été isolé par distillation fractionnée $É_{0,8}$ 95-100°C avec un rendement variant de 8 à 54 %.

L'aldéhyde diènique $CH_3(CH_2)_5CH=CHCH=CHCHO$ a été préparé en chauffant le produit de condensation sous azote avec de l'acide phosphorique en présence d'une trace d'hydroquinone dans le mélange dioxanne-eau [8]. La réaction s'est effectuée avec un rendement de 72 à 86 %.

Nous avons opéré sous atmosphère d'azote pour préparer l'acide diènique

$$CH_3(CH_2)_5CH=CHCH=CHCOOH$$

que nous avons obtenu en oxydant l'aldéhyde par le nitrate d'argent dans un milieu de soude aqueuse [9]. Après lavage à l'éther du mélange réactionnel, l'acide brut a été isolé par extraction en milieu acide.

Le composé brut avait les caractéristiques suivantes : nous avons trouvé un $I_A = 308$ (calc. 308) et une teneur en acide diènique = 79 % par dosage spectrophotométrique en utilisant l'ε_M donné dans la littérature pour l'acide *trans*, *trans*-hexadièn-2.4 oique [10].

La chromatographie en phase gazeuse sur un appareil « Girdel » 75, a été utilisée pour contrôler la pureté de toutes les étapes de synthèse. L'ester méthylique de l'acide a été préparé par catalyse acide dans le méthanol et nous avons trouvé environ 20 % d'impuretés.

L'acide diènique brut, isotrope à la température ambiante, devient nématique après une recristallisation dans le pentane à — 70°C. Six recristallisations successives ont permis d'améliorer les températures de transition en les rapprochant des valeurs données dans la littérature [3]. Nous avons obtenu, pour les températures de transition, les valeurs suivantes : cristal-nématique, 32°C; nématique-isotrope, 58°C. Le rendement de l'oxydation en AUD pur, a été de 16-24 %.

A la température de la salle, l'acide diènique pur se transforme en un produit insoluble dans le pentane qui se décompose à haute température. Nous avons limité le phénomène, probablement une polymérisation, en conservant l'échantillon à — 20°C sous azote.

Méthode expérimentale. — Nous avons étudié les spectres d'absorption du rouge de méthyle et de la phéophytine *a* en solution dans le nématique AUD. La phéophytine *a* a été obtenue à partir de chlorophylle *a* préparée selon Vernon et Seely [11]. Nous avons choisi ce pigment pour sa stabilité chimique dans le milieu, car la chlorophylle que nous étudions habituellement est immédiatement phéophytinisée par celui-ci. Des solutions ayant une concentration convenable pour l'étude du spectre d'absorption, C = 7,8 mM/kg pour le rouge de méthyle et C = 5,8 mM/kg pour la phéophytine *a*, ont été préparées par l'évaporation d'une solution commune dans le benzène de pigment et de nématique. Elles ont été introduites par capillarité dans la direction du frottement dans des cuves de 12 μ faites de deux lames de verre séparées par des cales de mylar. Les opérations ont été effectuées sous azote. Les mesures ont été faites avec un spectrophotomètre « Cary » 14 et avec des prismes de Glan comme

polariseur et analyseur. Les études ont été faites en faisant varier le plan de polarisation de la lumière d'excitation d'un angle θ avec la direction de l'orientation du nématique dans la cuve. Nous avons étudié l'influence de ces variations sur les bandes d'absorption des colorants.

Résultats. — Le AUD ne reste pas facilement surfondu et tend à cristalliser dans la cuve. En le chauffant, nous retrouvons l'état nématique mais les stries d'orientation visibles dans l'échantillon initial, disparaissent après ce traitement. Les variations observées dans ce cas sont beaucoup moins nettes.

Dans le cas où nous avons pu maintenir l'état nématique pendant toute la durée de l'expérience sans qu'il y ait cristallisation, nous avons obtenu un résultat qualitativement analogue à celui des cristaux nématiques déjà étudiés. Les variations des bandes d'absorption présentent un maximum lorsque le plan de polarisation forme l'angle $\theta = 0°$ avec la direction du frottement et un minimum lorsque $\theta = 90°$.

Le tableau donne les intensités des maxima d'absorption dans le nématique à 495 nm pour le rouge de méthyle et à 671 nm pour la phéophytine *a*.

Tableau

	Angle du polariseur et de l'analyseur avec la direction de l'orientation				
	d_1 $\theta = 0°$ (P ∥ A)	d_2 $\theta = 0°$ (P ⊥ A)	d_3 $\theta = 90°$ (P ∥ A)	d_4 $\theta = 90°$ (P ⊥ A)	d_5 Lumière naturelle
Rouge de méthyle (C = 7,8 mM/kg) dans le nématique initial :					
Expérience 1	1,64	1,19	0,67	1,19	1
» 2	1,69	1,26	0,57	1,17	1
Rouge de méthyle (C = 7,8 mM/kg) dans le nématique régénéré :					
Expérience 1	1,07	0,95	0,91	0,91	1
» 2	1,14	1,02	0,84	0,89	1
Phéophytine *a* (C = 5,8 mM/kg) dans le nématique régénéré :					
Expérience 1	1,20	1,06	0,81	0,92	1
» 1	1,27	1,12	0,90	1,16	1

Les résultats sont donnés pour $\theta = 0$ et $90°$ avec polariseur et analyseur parallèles et croisés. Les valeurs sont exprimées en densité optique par rapport à 600 nm pour le rouge de méthyle et 750 nm pour la phéophytine *a*. Pour ces longueurs d'onde, l'absorption due aux pigments est nulle.

Les corrections des spectres sont de deux ordres : une systématique due à l'appareil et aux polariseurs, l'autre due à la diffusion du nématique. Les valeurs sont normalisées par rapport à celles obtenues en lumière naturelle. Le tableau donne pour le rouge de méthyle, deux séries de résultats : l'une pour la cuve dont l'état nématique orienté initialement n'a pas eu besoin d'être réchauffé, et l'autre pour celle dont l'état nématique orienté a été régénéré. Pour la phéophytine *a*, les mesures n'ont pu être effectuées que sur des cuves régénérées.

Discussion. — Nous constatons dans tous les cas, que $d_1 > d_5 > d_3$. L'amplitude de ces variations est beaucoup plus importante dans la série du rouge de méthyle dans le nématique initial que dans les autres cas. L'orientation se perd donc de manière irréversible lorsque le nématique cristallise.

Dans le cas de l'état nématique régénéré, les variations sont du même ordre pour le rouge de méthyle et pour la phéophytine *a*. Les valeurs sont similaires à celles déjà obtenues dans des milieux nématiques orientés de *p*-méthoxybenzylidène *p*-*n*-butylaniline et de *p*-méthoxyphénylazoxy *p*-*n*-butylbenzène pour la chlorophylle *a* [2].

La dépolarisation due au milieu est dans tous les cas très grande est souvent plus importante pour $\theta = 0°$ que pour $\theta = 90°$ ($d_2 > d_4$).

Conclusion. — Il semble donc que les acides diéniques peuvent fournir un milieu très favorable à l'orientation d'un soluté à condition d'éviter des phénomènes de cristallisation de l'échantillon orienté. Il serait pour cette raison, préférable d'étudier l'acide nonadièn-2.4 oique-1 ayant une température de transition cristal-nématique plus faible.

Ce milieu a l'avantage d'être thermotrope et aliphatique. Cependant, sa préparation est assez délicate et son inconvénient majeur, reste sa faible stabilité chimique.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) A. Hochapfel, J. A. Hiver et R. Viovy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1265.
(2) A. Hochapfel, J. A. Hiver et R. Viovy, *First European Biophysics Congress*, Baden near Vienna, 1971.
(3) W. Maier et K. Markau, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, 28, 1961, p. 190.
(4) P. Chatelain, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 876.
(5) *Org. Synth. Coll.*, III, p. 783.
(6) I. Muskat, B. Becker et L. Lövenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 326.
(7) K. Markau et W. Maier, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 889.
(8) O. Isler et coll., *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 249.
(9) P. Baumgarten et G. Glatzel, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 2663.
(10) D. M. S., U. V. Atlas, B 7/1.
(11) L. Vernon et G. Seely, *The Chlorophylls*, Academic Press, 1966, p. 54.

École Normale Supérieure
de Saint-Cloud,
Laboratoire de Chimie,
92210 *Saint-Cloud.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions moléculaires et spectroscopie électronique. Effets de solvant sur la transition* $\pi \rightarrow \pi^*$ *des diazines.* Note (*) de MM. **Guy Launay** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Après l'étude du comportement de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des diazines dans divers milieux [1] nous avons examiné les déplacements de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de ces composés selon la théorie des perturbations de Mac Rae [2] :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{sol} - \bar{\nu}_{gaz} = (AL_0 + B)\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C\left(\frac{D - 1}{D + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right).$$

Les valeurs des constantes $AL_0 + B$ et C ont été déterminées en appliquant la méthode des moindres carrés aux données expérimentales rassemblées dans le tableau I; on ne considère pas les solvants susceptibles d'interactions spécifiques (liaison hydrogène par exemple). Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU I

Fréquences des maximums d'absorption des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ *des diazines* (cm^{-1})

		Solutés		
N°	Solvants	Pyridazine	Pyrimidine	Pyrazine
	Gaz	40 930	41 290	38 770
1.	Éther fluoré	40 950	41 240	38 680
2.	Pentane	40 730	41 020	38 450
3.	Heptane	40 720	40 980	38 400
4.	Isooctane	40 720	40 980	38 400
5.	Dioxanne	40 800	40 920	38 200
6.	Méthylcyclohexane	40 680	40 970	38 360
7.	Cyclohexane	40 680	40 970	38 340
8.	Tétrachlorure de carbone	40 720	–	38 280
9.	Transdécaline	40 630	40 920	38 310
10.	Acétonitrile	41 030	41 030	38 300
11.	Éther éthylique	40 825	41 000	38 370
12.	1-Chlorobutane	40 825	40 950	38 310
13.	Tétrahydrofuranne	40 830	40 920	38 230
14.	Dichlorométhane	40 880	40 900	38 220
15.	N,N-diméthylformamide	–	–	38 120
16.	Chloroforme	40 890	40 930	38 210
17.	Méthanol	41 180	41 090	38 300
18.	Éthanol	41 180	41 050	38 290
19.	Isopropanol	41 090	41 030	38 280
20.	*n*-propanol	41 140	41 030	38 270
21.	*n*-butanol	41 060	41 000	38 240

TABLEAU II

Solutés	Constante	$AL_0 + B$ (cm^{-1})	C (cm^{-1})	B (cm^{-1})	AL_0 (cm^{-1})	μ_0	μ_i
Pyridazine....	490	—3 570	285	280	—3 850	3,94 ([a])	3,7
Pyrimidine....	590	—4 590	— 90	—95	—4 500	2 ([b])	2,14
						2,42 ([a])	-
Pyrazine......	710	—5 680	—270	-	-	0 ([a])	-
						0,66 ([a])	-

([a]) référence ([6]); ([b]) référence ([7]).

La constante mentionnée dans ce dernier tableau a été introduite dans l'équation de Mac Rae en appliquant la méthode des moindres carrés et représente l'écart entre les fréquences de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à l'état vapeur observée et théorique, écart déjà expliqué dans une publication antérieure ([1]). La valeur de B est déterminée numériquement à partir de C grâce aux relations

$$C = \frac{2}{hc} \frac{\mu_0 (\mu_0 - \mu_i)}{a^3}, \qquad B = \frac{1}{hc} \frac{(\mu_0)^2 - (\mu_i)^2}{a^3},$$

μ étant le moment dipolaire du soluté à l'état fondamental (0) et à l'état excité (i);

a étant le rayon de la molécule soluté assimilée à une sphère.

La comparaison des valeurs calculées avec les valeurs de $AL_0 + B$ et de C ainsi déterminées, et expérimentales conduit à un écart-type de 32 cm^{-1} pour la pyridazine et de 30 cm^{-1} pour la pyrimidine. Ces écarts inférieurs à l'erreur expérimentale sur la détermination des fréquences des bandes d'absorption, valident l'équation de Mac Rae pour l'étude des diazines.

Le terme C qui représente les interactions dipolaires permet de déterminer le moment dipolaire à l'état excité. Généralement ces interactions se traduisent pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$, par un effet hypsochrome [$C > 0$, cas des diazines ([1])] et pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ par un effet bathochrome [$C < 0$ ([3])]. En réalité, certaines transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ subissent un effet hypsochrome, c'est le cas, en particulier, de la pyridazine ($C = 285$ cm^{-1}). La variation du moment dipolaire, lors d'une transition électronique, résultant de la modification de la distribution des charges consécutive à cette transition, il semble que cette modification se traduise principalement par un déplacement électronique dirigé des atomes d'azote vers le système π dans le cas de la pyridazine. Cette interprétation est confirmée par l'effet des solvants protoniques responsables d'un effet hypsochrome plus important que celui que l'on observe en solutions polaires; le lien d'hydrogène est plus faible à l'état excité qu'à l'état fondamental, le transfert électronique invoqué réduisant la basicité du site accepteur de proton.

Pour la pyrimidine l'effet observé dans les solvants polaires conduit à une valeur de C négative, en revanche, le déplacement complémentaire de la bande dans les alcools par rapport aux solvants polaires d'indice de réfraction et de constante diélectrique identiques se traduit, comme pour la pyridazine, par une élévation de la fréquence qui correspond à une densité de charge électronique plus faible sur l'azote, c'est-à-dire à une diminution du moment dipolaire. Le moment dipolaire de la molécule augmentant durant la transition, ceci nous fait supposer que la redistribution électronique dans le cycle se traduit par une augmentation du moment dipolaire qui serait prépondérante dans la pyrimidine.

La pyrazine, composé apolaire, devrait se comporter conformément à l'équation de Mac Rae modifiée par Baur et Nicol ([4]). En fait, l'effet bathochrome observé est supérieur à celui de la pyrimidine. Nous avons paramétré les deux équations et une meilleure corrélation est obtenue avec l'équation de Mac Rae. Joussot-Dubien et coll. ([5]) ont observé un comportement identique des composés paradisubstitués du benzène; ils l'attribuent à des interactions localisées au voisinage des groupements polaires. Ces composés se comportent comme si leur moment dipolaire à l'état fondamental n'était pas nul. Cette hypothèse vaut également pour la pyrazine où le moment dipolaire local lié à l'atome d'azote interagit avec les molécules solvants avoisinantes. Ceci se trouve confirmé par la valeur du moment dipolaire dans le dioxanne, égale à 0,66 debye alors qu'elle est nulle dans le benzène ([6]). On remarquera que les déplacements de bande observés sont dus principalement à la redistribution des charges électroniques sur le cycle; les glissements de fréquence en milieu alcoolique étant du même ordre de grandeur qu'en solution dans un solvant polaire.

Il faut souligner l'importance des forces de dispersion dont l'effet bathochrome se compare à celui observé pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ des diazines ([1]).

En conclusion, il apparaît que la variation de moment dipolaire observée durant la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ des diazines est la résultante de deux effets opposés (redistribution des charges électroniques du cycle et des atomes d'azote) dont l'importance relative varie avec la diazine considérée.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) G. Launay et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3036.
(2) E. G. Mc Rae, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 562.
(3) N. S. Bayliss et E. G. Mc Rae, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1002.
(4) M. E. Baur et M. Nicol, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3337.
(5) M. Lamotte, G. A. Gerhold, J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 161.
(6) W. C. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 627.
(7) W. Huckel et C. M. Salinger, *Chem. Ber.*, 77, 1944, p. 810.

U. E. R. de Chimie,
Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
38, *boulevard Michelet,*
44000 *Nantes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude structurale de la variété* M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O *du tétraformiate de thorium par diffraction des rayons X*. Note (*)

de MM. **Bernard Mentzen** et **Michel Prost**, présentée par M. Louis Néel.

La variété M de l'hydrate intermédiaire Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O cristallise en milieu acide formique sous la forme de monocristaux aciculaires très petits. L'interprétation des diagrammes de diffraction X des monocristaux et des poudres permet de montrer que le réseau de translation est orthorhombique. A la température ambiante les valeurs des paramètres de la maille primitive sont : $a = 6{,}761 \pm 0{,}003$ Å; $b = 10{,}491 \pm 0{,}005$ Å; $c = 12{,}323 \pm 0{,}005$ Å, le groupe d'espace étant $P\,2_1\,2_1\,2_1$, avec 4 unités formulaires par maille P. Ces résultats ont été vérifiés par une méthode de calcul automatique sur ordinateur.

Préparation du tétraformiate. — L'hydrate intermédiaire Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O peut exister à la température ambiante sous deux variétés polymorphiques L et M [1]. Le réseau de translation de la variété L-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O, isomorphe de λ-Th $(HCOO)_4$ est connu [2]. L'action prolongée d'une solution eau-acide formique (concentration en HCOOH supérieure à 79,5 % en poids) sur un quelconque tétraformiate de thorium, par exemple le trihydrate, conduit à la variété M de l'hydrate intermédiaire dont l'analyse chimique permet d'établir la formule M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O [3]. Il se forme ainsi de très petits cristaux que nous avons laissé croître pendant trois ans dans la solution mère afin d'obtenir des monocristaux aciculaires de dimensions moyennes $1{,}5 \times 0{,}2 \times 0{,}2$ mm³.

Analyses radiocristallographiques. — Les monocristaux de M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O ont été analysés par les rayons X dans une chambre à cristal oscillant « Seifert » de 180 mm de circonférence. Nous avons obtenu ainsi trois périodicités de 6,80, 10,50 et 12,35 Å suivant l'axe de croissance et deux directions perpendiculaires à celui-ci. Les résultats sur les monocristaux permettent d'indexer sans ambiguïté le diagramme Debye-Scherrer déjà obtenu [2] et confirmé par de nouvelles expériences. Pour des raisons d'encombrement nous n'avons porté dans le tableau que les indexations relatives aux 36 premières raies sur les 83 observées. Pour l'ensemble de ces raies l'accord entre les valeurs observées et calculées pour $10^5 \sin^2 \theta$ correspond à une incertitude expérimentale individuelle de pointé moindre que $\pm$ 0,05 mm. Cette concordance a pu être obtenue grâce à l'optimisation des résultats au moyen de programmes de calcul récemment mis au point [4]. Ces mêmes programmes nous ont également permis de traiter automatiquement les données obtenues à partir des

TABLEAU

Indexation des diagrammes de diffraction X effectués sur M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O

N°	I_{vis}	$10^5 \sin^2 \theta_{obs}$	$10^5 \sin^2 \theta_{calc}$	d (Å)	$h\ k\ l$
1.	ttf	935 ± 7	928	7,96	0 1 1
2.	tf	1 565 ± 8	1 564	6,15	0 0 2
3.	F	1 683 ± 8	1 686	5,93	1 0 1
4.	TF	1 832 ± 9	1 832	5,69	1 1 0
5.	F	2 100 ± 10	2 101	5,31	0 1 2
6.	m	2 151 ± 10	2 150	5,25	0 2 0
7.	m	2 222 ± 10	2 223	5,17	1 1 1
8.	tf	2 543 ± 10	2 541	4,83	0 2 1
9.	m$^+$	2 850 ± 11	2 859	4,56	1 0 2
10.	tf	3 394 ± 12	3 396	4,18	1 1 2
11.	f	3 713 ± 13	3 714	3,996	0 2 2
12.	m	3 836 ± 13	3 836	3,932	1 2 1
13.	f	4 050 ± 13	4 057	3,827	0 1 3
14.	m	5 011 ± 14	5 009	3,431	1 2 2
15.	tf	5 181 ± 14	5 179	3,384	2 0 0
16.	f$^+$	5 349 ± 15	5 352	3,329	1 1 3
17.	m	5 563 ± 15	5 571	3,264	2 0 1
18.	f$^+$	5 723 ± 15	5 717	3,219	2 1 0
19.	m$_L$	6 091 ± 16	6 108 6 133	3,120	2 1 1 1 3 0
20.	f	6 251 ± 16	6 257	3,080	0 0 4
21.	f$^+$	6 407 ± 16	6 402	3,043	0 3 2
22.	f	6 536 ± 16	6 524	3,013	1 3 1
23.	tf$_L$	6 784 ± 17	6 744 6 794	2,957	2 0 2 0 1 4
24.	tf	6 953 ± 17	6 965	2,921	1 2 3
25.	m	7 280 ± 17	7 281	2,854	2 1 2
26.	f	7 337 ± 17	7 330	2,844	2 2 0
27.	m$_L$	7 731 ± 17	7 697 7 721	2,771	1 3 2 2 2 1
28.	f	8 070 ± 18	8 089	2,710	1 1 4
29.	f$^+$	8 402 ± 19	8 407	2,657	0 2 4
30.	tf	8 616 ± 19	8 601	2,624	0 4 0
31.	tf$^+$	8 690 ± 19	8 699	2,612	2 0 3
32.	ttf	8 905 ± 19	8 894	2,582	2 2 2
33.	tf	9 206 ± 19	9 237	2,538	2 1 3
34.	f$^+$	9 657 ± 20	9 653	2,478	1 3 3
35.	ttf	10 293 ± 20	10 287 10 314	2,401	1 4 1 0 1 5
36.	f$^+$	10 428 ± 20	10 409	2,385	2 3 1

diagrammes de diffraction X sur des poudres; les résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus à partir des monocristaux. La forme quadratique correspondant à la maille élémentaire du réseau orthorhombique P est

$$10^5 \sin^2 \theta = 1297,81\, h^2 + 539,08\, k^2 + 390,69\, l^2,$$

d'où les paramètres de la maille à la température de 25°C :

$$a = 6,761 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad b = 10,491 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 12,323 \pm 0,005 \text{ Å}$$

(masse volumique observée : 3,21 g.cm^{-3}; masse volumique calculée : 3,212 g.cm^{-3}; Z = 4 unités formulaires par maille P).

L'ensemble des réflexions observées permet de préciser les conditions générales suivantes :

$$h\,0\,0 : h = 2n,$$
$$0\,k\,0 : k = 2n,$$
$$0\,0\,l : l = 2n.$$

Le groupe d'espace est donc P $2_1\,2_1\,2_1$ (D_2^4, n° 19); ce groupe n'admet pas de conditions spéciales, et par conséquent tous les atomes contenus dans la maille P sont en positions générales. Il s'ensuit que la symétrie de site des 16 ions formiate $HCOO^-$ de la maille élémentaire est C_1. Les résultats obtenus précédemment par absorption infrarouge ([5]) joints à ceux décrits ci-dessus permettent d'établir la correlation existant entre les vibrations moléculaires de l'ion formiate à l'état isolé (C_{2v}) et lié dans un champ cristallin de groupe facteur D_2, le groupe de site étant C_1.

Groupe moléculaire C_{2v}		Groupe de site C_1		Groupe facteur D_2
A_1	→	A	—4→	A (R)
A_2			—4→	B_1 (IR, R)
B_1	→		—4→	B_2 (IR, R)
B_2	→		—4→	B_3 (IR, R)

Les trois bandes infrarouge à 791, 783 et 770 cm^{-1} ([5]) correspondant au mode de vibration δ (OCO) se résolvent donc en $4\,B_1 + 4\,B_2 + 4\,B_3$.

CONCLUSION. — La connaissance du réseau de translation de la variété M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O nous a permis de préciser, d'une part les résultats obtenus précédemment par absorption infrarouge, d'autre part d'établir l'analogie structurale existant entre les divers tétraformiates de thorium hydratés et anhydres connus à ce jour ([1]). En particulier, on remarque la constance d'un paramètre voisin de 6,75 Å dans toutes les variétés dont nous connaissons les réseaux de translation [([2]), ([6])]. Ces résultats doivent nous permettre de déterminer ultérieurement la structure complète de la variété M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O et d'élucider le rôle joué par l'eau d'hydratation. Enfin, la variété δ-Th $(HCOO)_4$ présente un diagramme de diffraction X apparenté à celui décrit ci-dessus ([6]); le réseau de translation correspondant doit donc également pouvoir être précisé.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) Mme M. Breysse, B. Mentzen et A. Navarro, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1091.
(2) M. Chevreton, B. Claudel et B. Mentzen, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 890.
(3) B. Claudel et B. Mentzen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1547.
(4) M. Prost et B. Mentzen, *Comptes rendus*, 274, Série C, 1972, p. 1123.
(5) B. F. Mentzen, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 12.
(6) B. Mentzen, *Rev. chim. min.*, 6, 1969, p. 713.

Laboratoire de Cinétique
et Génie chimiques
et Laboratoire de Chimie industrielle
et analytique,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du caractère basique des éthers-oxydes. Associations iode-éthers en solution.* Note (*) de MM. **José-Luis Abboud** et **Louis Bellon**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les constantes d'association de 19 éthers aliphatiques et cyclaniques avec l'iode, en solution très diluée dans le cyclohexane ont été mesurées à 20 ± 1°C au moyen de la spectrophotométrie ultraviolette. L'étude a permis l'établissement de nouvelles relations structure-réactivité.

Notations et unités. — Les éthers sont notés A_i ou R—O—R', les phénols mono ou disubstitués en méta ou para sont notés D_j. Me : méthyle, Et : éthyle, Pr : propyle, Bu : butyle, THF : tétrahydrofuranne, THP : tétrahydropyranne. Les constantes d'association sont exprimées au moyen des fractions molaires.

Introduction. — Il a été montré [1] que les constantes d'association entre des éthers aliphatiques, THP, THF et des phénols en solution très diluée dans le cyclohexane à 20°C vérifient une relation de la forme

(1) $$\log K_{A_i D_j} = \alpha_i + \delta_j + \gamma$$

dans les limites de l'erreur expérimentale. Les paramètres α_i et δ_j étant respectivement caractéristiques des éthers et des phénols. Une échelle de réactivité des éthers a été construite en prenant $\alpha_i = 0$ pour l'oxyde d'isopropyle.

Le but de ce travail est d'examiner le pouvoir donneur d'électron de ces différents éthers vis-à-vis de l'iode lors des associations du type

(2) $$R—O—R' + I_2 \rightleftharpoons R—O—R' \ldots I_2$$

et de comparer les résultats à l'échelle précédente.

Conditions et techniques expérimentales. — Les mesures ont été effectuées à 20 ± 1°C dans des cuves de 10 cm de longueur à l'aide d'un spectrophotomètre « Hitachi - Perkin-Elmer » 124. La méthode de détermination des constantes a déjà été décrite [2]. Nous avons opéré dans la région 280-290 nm et vérifié que ces résultats coïncident dans les limites d'erreur avec ceux obtenus dans le visible [3a].

Les incertitudes relatives varient de 12 à 7 % lorsque les constantes varient de 5 à 25.

Il a été possible d'établir que dans le domaine de concentrations utilisées, les complexes étaient du type 1-1.

Résultats et discussion. — Les résultats expérimentaux sont réunis dans la troisième colonne du tableau. Les valeurs données sont la moyenne d'au moins trois mesures. L'accord avec les résultats d'autres auteurs est très satisfaisant pour THF, THP et Et_2O [[3a], [3b]].

TABLEAU

Logarithmes des constantes d'association iode-éthers en solution très diluée dans le cyclohexane à 20 ± 1°C et paramètre α_i de ces éthers

N°	Éther	$\log K_{A_i \ldots I_2}$	$-\alpha_i$
1.	THP	1,356	—0,205
2.	Me—O—*n*-Bu	0,934	0,201
3.	Me—O—*s*-Bu	1,042	0,089
4.	Me—O—iso-Bu	0,898	0,198
5.	Me—O—*t*-Bu	1,094	0,011
6.	$(n\text{-Pr})_2O$	0,860	0,232
7.	*n*-Pr—O—*n*-Bu	0,852	0,247
8.	$(n\text{-Bu})_2O$	0,890	0,241
9.	THF	1,334	—0,258
10.	Me—O—*n*-Pr	0,859	0,181
11.	$(Et)_2O$	0,973	0,045
12.	Et—O—*n*-Pr	0,906	0,130
13.	Et—O—*n*-Bu	0,844	0,188
14.	*n*-Pr—O—*i*-Pr	0,882	0,124
15.	*n*-Bu—O—*i*-Pr	0,878	0,152
16.	Et—O—*s*-Bu	0,842	0,097
17.	$(i\text{-Pr})_2O$	0,814	0,000
18.	Et—O—*t*-Bu	0,748	0,028
19.	*n*-Pr—O—*t*-Bu	0,431	0,193

L'examen de ces données montre que, quel que soit l'éther A_i considéré, la constante d'association phénol ... A_i est très supérieure à la constante $I_2 \ldots A_i$. Cependant, pour les éthers 1 à 15, l'échelle de basicité définie à partir des constantes d'association phénol ... A_i, est reliée aux $\log K_{A_i \ldots I_2}$ par la relation

$$\log K_{A_i \ldots I_2} = 1{,}077 + 1{,}034\,\alpha_i, \tag{3}$$

avec un coefficient de corrélation de 0,958 et un écart quadratique de 0,047. [Il y a peut être là un argument indirect en faveur du caractère de transfert de charge de la liaison hydrogène ([4]).]

Pour essayer d'interpréter les écarts à la relation (3) rencontrés avec les éthers encombrés (16 à 19) il est nécessaire de revenir sur les caractères et la mesure du paramètre stérique E_s d'un substituant R : $(E_s)_R$. Taft a montré ([5]) que les paramètres E_s sont la somme de deux termes : un terme d'origine potentielle E_s^{pot} et un terme d'origine cinétique : E_s^{cin}. De ces études, il résulte que :

a. Pour les substituants R linéaires ou peu ramifiés $|E^{pot}| \ll |E_s^{cin}|$, c'est-à-dire $E_s \simeq E_s^{cin}$.

b. Pour les substituants R ramifiés, le terme E_s^{pot} peut prendre une valeur notable par rapport à E_s^{cin}.

La mesure de E_s d'un substituant R repose sur l'étude cinétique de réactions telles que l'hydrolyse des benzoates comparée à l'étude d'un benzoate de référence, le benzoate de méthyle. Il est probable que lorsqu'il s'agit de réactions d'association moléculaire (du fait de la longueur de la liaison hydrogène, par exemple) le terme potentiel E_s^{pot} est inférieur au terme correspondant de Taft. En désignat par E′ et E les paramètres stériques mis en jeu au cours d'une association moléculaire et les paramètres correspondants de Taft on peut écrire :

a. Pour les substituants linéaires : $|E_s'^{pot}| \leqq |E_s^{pot}| \simeq 0$ ou $E_s' \simeq E_s$.

b. Pour les substituants ramifiés : $|E_s^{cin}| \leqq |E_s'| \leqq |E_s|$.

C'est ce qui explique la possibilité, pour les éthers non ramifiés, d'exprimer le paramètre α_i à l'aide des coefficients σ^* et E_s des substituants. Nous avons montré que la relation linéaire [4] :

(4) $$-\alpha_i = 0{,}135 + 0{,}720\,\Sigma\,\sigma^* - 0{,}388\,\Sigma\,E_s$$

était vérifiée dans ce cas avec un écart quadratique de 0,04.

Pour les autres éthers la formule (4) peut être conservée à condition de remplacer les E_s des substituants ramifiés par des termes E_s' convenablement choisis. C'est ainsi que la formule (4) peut s'appliquer aux éthers de formule R—O—*i*-Pr du tableau en prenant $(E_s')_{i\text{-Pr}} = -0{,}21$.

Le cas des éthers R—O—*t*-Bu est moins simple puisque si la valeur $(E_s')_{t\text{-Bu}} = -0{,}36$, valeur très peu différente de celle adoptée par Taft pour $(E_s^{cin})_{t\text{-Bu}}$, rend bien compte du comportement des éthers Me—O—*t*-Bu et Et—O—*t*-Bu, on est amené, en revanche, à prendre

$$(E_s')_{t\text{-Bu}} = -0{,}56 \quad \text{pour } n\text{-Pr—O—}t\text{-Bu}$$

et

$$(E_s')_{t\text{-Bu}} = -0{,}94 \quad \text{pour } (t\text{-Bu}_2)\,O.$$

Cette variation de $(E_s')_{t\text{-Bu}}$ avec la nature du deuxième substituant a été attribuée [[1], [2]] aux tensions intramoléculaires (« Back Strain » de Brown).

Si nous considérons maintenant les associations iode ... éther nous constatons que la relation (5), conséquence des relations (3) et (4) :

(5) $$\log K_{A_i \ldots I_2} = 0{,}947 - 0{,}800\,\Sigma\,\sigma^* + 0{,}474\,\Sigma\,E_s$$

est vérifiée avec un écart quadratique de 0,055 pour les éthers numérotés 1 à 15 en remplaçant dans cette expression :

$$(E_s)_{i\text{-Pr}} \quad \text{par} \quad (E_s')_{i\text{-Pr}} = -0{,}21,$$
$$(E_s)_{t\text{-Bu}} \quad \text{par} \quad (E_s')_{t\text{-Bu}} = -0{,}36,$$

valeurs déjà adoptées dans l'étude de l'association avec les phénols mais comme dans ce dernier cas il n'est pas possible d'attribuer au paramètre E_s' du substituant *t*-Bu une valeur déterminée : celle-ci dépend de la nature

du substituant R de R—O—*t*-Bu. Si la valeur — 0,36 convient encore pour Me—O—*t*-Bu, les valeurs de $(E'_s)_{t\text{-Bu}}$ pour

Et—O—*t*-Bu et *n*-Pr—O—t-Bu

sont respectivement —1,1 et — 1,5.

D'après des études actuellement en cours les éthers R—O—sec-Bu semblent se comporter de la même façon.

Si ces résultats mettent en évidence l'intérêt et les limites de l'emploi des paramètres E_s, l'étude de l'écart entre les valeurs expérimentales E'_s et leur limite inférieure (en valeur absolue) E_s^{cin}, semble pouvoir fournir un moyen de mesure de l'importance des répulsions inter et intramoléculaires.

Des études se poursuivent actuellement dans le but de généraliser ces résultats.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) (*a*) J.-L. Abboud et L. Bellon, *Ann. Chim.* (Paris), 5, 1970, p. 63; (*b*) J.-L. Abboud, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(2) L. Bellon, *Thèses*, Bordeaux, 1960.

(3) (*a*) M. Tamres et Sr. M. Brandon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2129 et 2134; (*b*) H. Tsubomura et R. Lang, *Ibid.*, 83, 1961, p. 2085.

(4) (*a*) P. G. Puranik et V. Kumar, *Proc. Indian Acad. Se.*, 58, 1963, p. 29 et 327; (*b*) K. Szczepaniak et A. Tramer, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Ser. Sci. Math., Astron., Phys., 13, 1965, p. 79; (*c*) S. Bratoz dans *Advances in Quantum Chemistry* (P. O. Löwdin, éd.), Academic Press, 3, 1967, p. 221-224 et références citées.

(5) R. W. Taft Jr, dans *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., 1956, p. 665.

Laboratoire
de Spectrométrie ultraviolette,
Faculté des Sciences,
Rabat,
Maroc.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'oxygène adsorbé sur une électrode de platine : cas où l'oxygène résulte de l'action d'un ion fortement oxydant sur l'eau.* Note (*) de MM. **Daniel Deroo** et **Jacques Guitton**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des courbes $e = f(t)$ de réduction à intensité constante d'une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse d'espèce fortement oxydante, permet de calculer la quantité d'oxygène adsorbée et, sans expérience supplémentaire, d'étudier l'influence de cet oxygène sur la cinétique de réduction de l'oxydant.

Dans un article récent, J. P. Hoare [1] a montré que l'oxygène adsorbé sur une électrode de platine modifie les constantes cinétiques de nombreuses réactions électrochimiques faisant intervenir des espèces solubles. Il a pu étudier quantitativement ce phénomène en adsorbant préalablement des quantités déterminées d'oxygène.

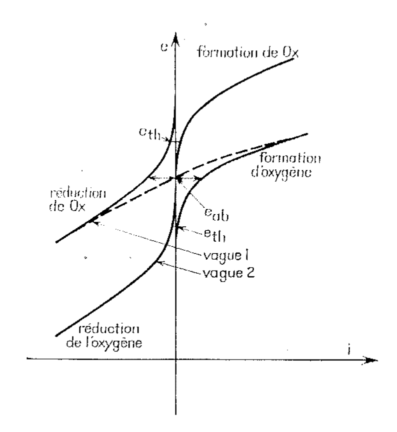


Fig. 1. — Représentation schématique des composantes de la tension d'une électrode de platine plongée dans une solution d'espèce fortement oxydante.

———— polarisations partielles;
- - - - - - - polarisation globale de l'électrode oxydée.

Ce procédé n'est pas utilisable lorsque l'espèce dont on veut étudier la cinétique de réduction cathodique oxyde d'eau. Dans ce dernier cas, la quantité d'oxygène qui s'est adsorbée sur l'électrode peut être déterminée par la méthode que nous présentons ici.

La tension d'abandon e_{ab} du platine plongé dans la solution d'une espèce Ox qui oxyde l'eau est de nature mixte (*fig.* 1). On constate, en examinant cette figure que, lors d'une réduction cathodique intensiostatique en l'absence d'agitation, la courbe $e = f(t)$ présente deux transitions.

La première transition à $t = \tau_1$, correspond à l'annulation de la concentration interfaciale de l'oxydant dissous ; τ_1 obéit à la loi de Sand :

$$\frac{i\sqrt{\tau_1}}{C^0_{Ox}} = \text{Cte},$$

où i est la densité de courant imposée et C^0_{Ox} la concentration initiale de Ox en solution.

La deuxième transition, à $t = \tau_1 + \tau_2$ correspond à la réduction complète de l'oxygène adsorbé.

Pour calculer la quantité initiale d'oxygène adsorbé, nous supposerons que l'oxygène dissous a été éliminé et n'intervient plus dans la valeur de τ_2. Nous supposerons en outre que la vitesse de désorption de l'oxygène est faible. Il faut, par contre, tenir compte de la densité de courant résiduelle i_1 de réduction de Ox au cours de la seconde vague qui, d'après Delahay ([2]), s'écrit

$$i_1 = n_1 \text{F} \text{D}_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t')}{\partial x}\right]_{x=0} = i\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\arcsin\left(\frac{\tau_1 - t'}{\tau_1 + t'}\right)\right],$$

où i est la densité de courant imposée, x la distance à l'électrode et $t' = t - \tau_1$.

Après le changement de variable $\text{tg}\, x = \sqrt{t'/\tau_1}$, i_1 s'écrit

$$i_1 = i\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\left(\frac{\pi}{2} - 2x\right)\right].$$

Le changement de variable inverse conduit à

$$i_1 = i\left(1 - \frac{2}{\pi}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{t'}{\tau_1}}\right).$$

On obtient aisément la densité de courant partielle i_2 de réduction de l'oxygène adsorbé

$$i_2 = i - i_1 = \frac{2i}{\pi}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{t'}{\tau_1}}.$$

L'intégration de cette expression ([3]) donne la quantité $Q(t')$ d'oxygène consommée au cours de la seconde vague (en coulombs par unité de surface) :

$$Q(t') = \int_0^{t'} |i_2|\, dt' = \frac{2|i|\tau_1}{\pi}\left[\left(1 + \frac{t'}{\tau_1}\right)\text{arc tg}\sqrt{\frac{t'}{\tau_1}} - \sqrt{\frac{t'}{\tau_1}}\right];$$

soit

$$Q(t') = \frac{2|i|\tau_1}{\pi}\,U(t').$$

La figure 2 représente $U(t')$, en fonction du rapport $\sqrt{t'/\tau_1}$. Lorsque la quantité d'oxygène adsorbée devient nulle, c'est-à-dire pour $t' = \tau_2$ cette fonction devient

$$U(\tau_2) = \frac{Q^0\pi}{2|i|\tau_1} = \frac{Q^0\pi}{2(i\sqrt{\tau_1})^2}|i|,$$

où Q^0 est la quantité d'oxygène présente initialement à la surface.

Il est donc facile de calculer U (τ_2) à partir des valeurs expérimentales τ_1 et τ_2 obtenues pour différentes densités de courant. La pente de la droite U (τ_2) $= f(i)$ permet ensuite de parvenir à la quantité Q^0 d'oxygène adsorbée.

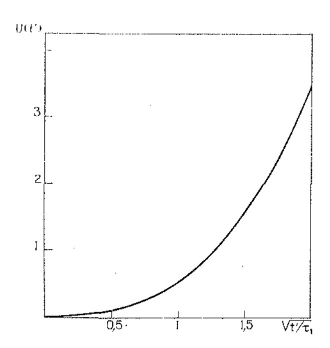


Fig. 2. — Courbe $U_k(t') = f(\sqrt{t'/\tau_1})$.

Le calcul de Q^0 par cette méthode, outre son intérêt sur le plan analytique, présente un autre avantage : en reliant Q^0 à l'évolution de la tension pour $t < \tau_1$, on peut étudier, sans expérience supplémentaire, l'influence de la quantité d'oxygène adsorbée sur la cinétique de réduction de Ox.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) J. P. Hoare, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 1907.
(2) T. Berzins et P. Delahay, *J. Electrochem. Soc.*, 75, 1953, p. 4205.
(3) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Company, 1969, A-184, n° 359.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères, Isère.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les propriétés de l'oxyfluorure de lanthane comme électrolyte solide.* Note (*) de MM. **Albert Pelloux**, **Pierre Fabry** et **Charles Déportes**, transmise par M. Georges Champetier.

Des échantillons frittés de composition $LaO_{1-x}F_{1+2x}$ (avec $-0,03 < x < +0,012$) ont été préparés. La transformation rhomboédrique ⇌ cubique a été étudiée par dilatoconductimétrie. La conductivité électrique a été mesurée dans l'intervalle 350-1200°C. La stabilité redox et la part de conduction ionique ont été étudiées par la méthode de l'électrode ponctuelle. La phase cubique LaOF est un électrolyte solide plus conducteur à basse température et possède un intervalle de stabilité redox plus étendu que la zircone stabilisée.

Préparation des échantillons. — Une poudre homogène a été préparée suivant une méthode dérivée de celle décrite par Klemm et Klein ([1]). Le mélange intime des poudres d'oxyde La_2O_3 et de fluorure LaF_3 est porté à 700°C sous air sec ([2]) et maintenu pendant 10 mn à cette température. La formation de l'oxyfluorure est alors totale suivant la réaction

$$(1-x)\, La_2O_3 + (1+2x)\, LaF_3 \rightarrow 3\, LaO_{(1-x)}\, F_{(1+2x)}.$$

Après refroidissement, selon la valeur de x, les phases suivantes ont été obtenues : $-0,1 \lesssim x \lesssim 0$ rhomboédrique; $0 \lesssim x \lesssim 0,1$ rhomboédrique + tétragonale; $0,1 \lesssim x \lesssim 0,3$ tétragonale.

Ces deux phases correspondent à des surstructures d'une phase désordonnée, de structure cubique type fluorite ([4]).

Les échantillons sont préparés par pressage de la poudre en moule métallique ($P \sim 1\ t/cm^2$), puis frittage en atmosphère sèche pendant 3 h à 1580°C. Les compacités obtenues sont comprises entre 0,94 et 0,95.

Étude de la conductivité totale. — Elle a été effectuée dans l'intervalle de température 700-1200°C à l'aide d'une installation de mesure déjà décrite ([5]). Elle apparaît indépendante de la pression partielle d'oxygène dans l'intervalle $1\text{-}10^{-20}$ atm.

La variation avec la température est représentée sur la figure 1 pour quatre compositions différentes.

On constate que :

— la conductivité croît régulièrement avec la teneur en fluor; aucune anomalie n'est observée pour la composition correspondant à LaOF stœchiométrique;

— l'énergie d'activation de conduction est pratiquement indépendante de la composition et voisine de 13,3 kcal/mole.

A titre de comparaison nous avons reporté sur la figure 1 la conductivité de l'électrolyte $(ZrO_2)_{0,91}\ (Y_2O_3)_{0,09}$ d'après Dixon et coll. ([6]).

ÉTUDE DILATOCONDUCTIMÉTRIQUE. — Cette étude a été effectuée pour la composition LaOF dans l'intervalle de température (350-1000°C) suivant la technique de Duclot et Deportes ([7]). Les résultats reportés sur les figures 1 et 2 permettent d'affirmer que la transformation rhom-

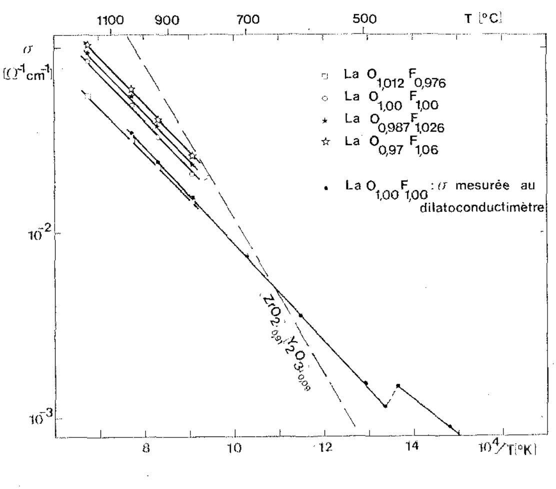


Fig. 1

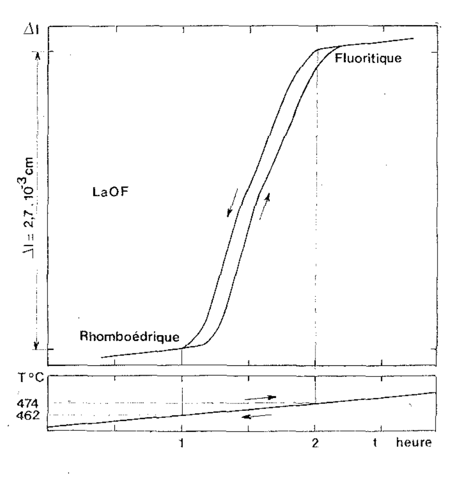


Fig. 2

boédrique ⇌ cubique est du type transition ordre-désordre du premier ordre; les deux phases coexistent dans l'intervalle de température 462-474°C. Ce résultat est en désaccord avec ceux de Shink et Eick ([4]) et de Niihara et Yajima ([8]). La phase ordonnée cubique est moins conductrice que la phase désordonnée rhomboédrique. L'énergie d'activation de conduction est plus faible pour la phase rhomboédrique (de l'ordre de 9 kcal/mole).

DÉTERMINATION DES INTERVALLES DE STABILITÉ REDOX. — La méthode utilisée a été décrite en détail par ailleurs ([9]). Elle consiste à réduire électrochimiquement l'électrolyte étudié au voisinage d'une microélectrode en platine (« électrode ponctuelle ») et à mesurer, après rupture du courant de réduction, la réoxydation chimique de l'électrolyte par un gaz pauvre en oxygène en enregistrant la tension E de l'électrode (mesurée par rapport à une électrode impolarisable) en fonction du temps. La courbe E (*t*) présente alors plusieurs vagues ou paliers successifs qui correspondent aux divers systèmes redox mettant en jeu les constituants ou défauts ponctuels présents dans l'électrolyte.

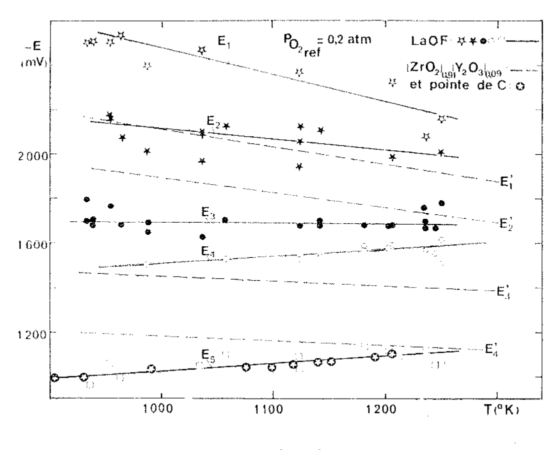


Fig. 3

Après réduction électrochimique d'un échantillon de composition LaOF, cinq vagues ont été observées. Nous avons reporté les tensions correspondantes en fonction de la température sur la figure 3. Ces tensions ont été mesurées par rapport à une contre électrode platine-air.

A titre de comparaison nous avons reproduit sur la figure 3 les tensions redox mesurées, dans les mêmes conditions, avec l'électrolyte $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$.

La tension E_5 n'est pas caractéristique de l'électrolyte mais correspond probablement à l'équilibre entre le carbone et l'un de ses oxydes. Le carbone peut en effet se déposer par réduction électrochimique à partir des traces de CO_2 présentes dans l'atmosphère gazeuse utilisée. La comparaison avec les résultats obtenus avec une électrode en graphite sur l'électrolyte $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$ confirme cette hypothèse.

Les tensions E_1, E_2, E_3, E_4 correspondent à des couples redox caractéristiques de l'électrolyte; leur nature n'est pas encore élucidée.

La tension de première réduction (E_4) est plus basse que celle de l'électrolyte $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$ et des électrolytes analogues ([9]). L'écart est d'autant plus important que la température est plus élevée.

DÉTERMINATION DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE MOYEN $\bar{t}_{ion}$. — Cette étude a été limitée à la température de 950°C et pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,2 et 10^{-34} atm. La méthode classique de la f. é. m., mise en œuvre suivant la technique de l'électrode ponctuelle en métal oxydable [10] a été utilisée. La comparaison des f. é. m. expérimentales E_m et théoriques E_{th} calculée à partir des données thermodynamiques [11] a permis de calculer des nombres de transport ionique moyen $\bar{t}_{ion} = E_m/E_{th}$ très proches de l'unité pour les systèmes suivants :

Cu/Cu_2O, Ni/NiO, $Fe\text{-}Fe_{1-x}O$, $Ta\text{-}Ta_2O_5$.

L'utilisation d'une électrode platine/CO, CO_2 conduit également à des valeurs de $\bar{t}_{ion}$ voisines de l'unité.

Pour une électrode en titane on obtient $\bar{t}_{ion} = 0{,}88$ en considérant que l'oxyde formé est TiO.

Il est à remarquer que, conformément au décalage observé entre les valeurs de tensions redox de première réduction (E_4) et (E'_3), l'oxyfluorure reste un conducteur ionique pour les pressions partielles d'oxygène correspondant au système $Ta\text{-}Ta_2O_5$, alors que la zircone stabilisée présente déjà une part de conduction électronique importante.

Par comparaison avec l'électrolyte $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$ l'oxyfluorure de lanthane apparaît donc comme un électrolyte solide :

— plus conducteur à basse température (pour $t < 700°C$);

— utilisable à de plus basses pressions partielles d'oxygène ($p\,O_2 \sim 10^{-26}$ à 950°C) tout en restant ionique pur sous oxygène.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) W. KLEMM et H. A. KLEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 167-171.

(2) Afin d'éviter une hydrolyse de LaF_3 (3).

(3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 231-236.

(4) D. B. SHINK et H. A. EICK, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 232-235.

(5) A. HAMMOU, C. DEPORTES et G. ROBERT, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1162-1169.

(6) J. DIXON, L. LAGRANGE, U. MERTEN, C. MILLER et J. PORTER, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1962, p. 276-280.

(7) M. DUCLOT et C. DEPORTES, *Appareillage et techniques de caractérisation des composés minéraux solides*, Masson, Paris, 1971, p. 177-187.

(8) K. NIIHARA et S. YAJIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 20-23.

(9) P. FABRY, M. KLEITZ et C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* (sous presse).

(10) P. FABRY, M. KLEITZ et C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 1-10.

(11) J. F. ELLIOTT et M. GLEISER, *Thermochemistry for Steelmaking*, I, Addison-Wesley, Reading, M. A., 1960.

E. N. S. d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Laboratoire d'Électrochimie
des Solides,
Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Caractérisation des films de passivation formés à la surface des aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium.* Note (*) de MM. **Manuel da Cunha Belo**, **Gilles Revel** et **Noël Hilleret**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'initiation de la corrosion fissurante des aciers inoxydables, exposés sous tension aux solutions concentrées de chlorure de magnésium bouillantes, peut être attribuée à la rupture localisée du film de passivation. Cette rupture se produit le plus souvent au niveau des traces des plans de glissement. Toutefois le mécanisme responsable de la destruction du film, en des sites d'attaque préférentielle, est encore controversé.

Dans une Note précédente nous avons en particulier montré que l'anoblissement du potentiel des alliages, observé à la fin de la période dite d'incubation, s'accompagne d'un changement de cinétique important dans le processus d'oxydation ([1]). Ce changement coïncide, dans le cas des alliages sensibles à la corrosion fissurante, avec le développement des fissures.

Le présent travail complète l'étude de caractérisation des couches passivantes formées à la surface d'un acier du type 18-10 hypertrempé et exposé sans contrainte mécanique au $MgCl_2$ à 142°C.

Nous avons étudié d'une part la composition chimique des films au moyen de l'analyse par bombardement ionique et d'autre part par le comportement électrochimique de ces films dans un système oxyde-réducteur.

L'analyse des films a été effectuée par spectrographie de masse en utilisant l'émission ionique secondaire. Le bombardement par un faisceau d'ions argon A^+ (de 6 keV), provoque l'érosion du film d'oxyde et la partie analysée se situe à une profondeur croissante en fonction du temps. Il est ainsi possible non seulement de caractériser les éléments présents à la surface des échantillons, mais encore de suivre, en fonction de la profondeur, la variation de l'émission ionique caractéristique d'un élément donné [([2]), ([3])]. Par contre, du fait des difficultés d'étalonnage, le dosage quantitatif par cette méthode est délicat.

Le diagramme de la figure 1 montre les profils des variations d'intensité d'émission relatives aux films formés au cours d'une exposition de 68 h au $MgCl_2$. Nous pouvons distinguer deux couches dans le film de passivation : d'une part une couche interne caractérisée par un gradient de concentration très important des différents éléments qui entrent dans la composition de l'acier, d'autre part une couche externe, pauvre en cations métalliques provenant de l'alliage et contenant essentiellement du magné-

sium et de l'oxygène. L'épaisseur globale du film de passivation est alors de quelques centaines d'Angströms.

La formation de la couche interne commence dans la période d'incubation. Sa structure à la fin de cette période peut être comparée à celle d'un oxyde du type spinelle [1] et cette couche existe dans tous les films formés dans le $MgCl_2$.

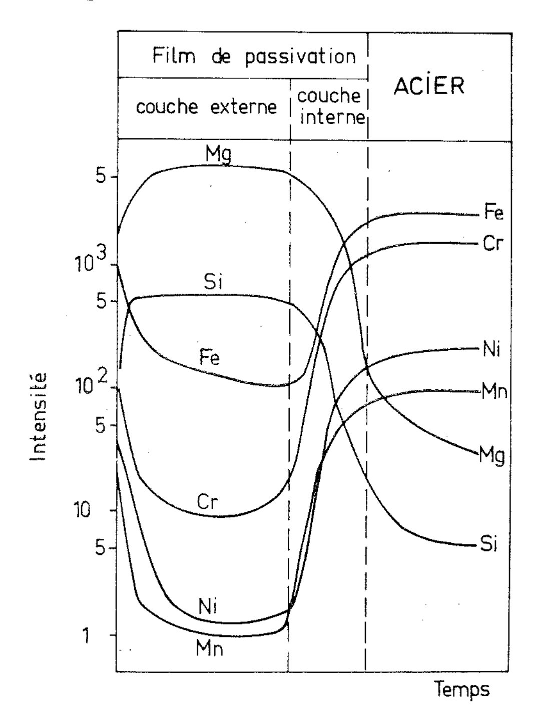


Fig. 1. — Variation de l'intensité ionique secondaire relatives aux principaux éléments contenus dans les films de passivation d'un acier du type 18-10 exposé 68 h au $MgCl_2$ (142°C). Le bombardement a été effectué par des ions A^+ de 6 keV d'énergie sous pression partielle d'oxygène de 10^{-4} Torr. La vitesse de pulvérisation était de 5 à 6 Å/s.

L'anoblissement du potentiel provoque le développement de la couche externe. Celle-ci devient d'autant plus épaisse que la durée du séjour dans le $MgCl_2$ est plus long.

Enfin les courbes de la figure 2 représentent la variation des rapports d'intensité Cr/Fe, Ni/Fe et Mn/Fe. Ces courbes indiquent un appauvrissement en Cr, Ni et Mn par rapport au Fe dans la couche externe du film de passivation et un enrichissement dans la couche interne en Cr et Mn.

Il est important de signaler que la présence de chlore dans les films n'a pu être mise en évidence qu'en utilisant les ions négatifs, ce qui est l'indice d'une très faible teneur et cela en accord avec les résultats obtenus au moyen de l'analyse par activation [1]. Cependant, des travaux anté-

rieurs ont montré que la teneur en chlore peut être plus élevée à la surface des zones soumises à une contrainte mécanique ([4]).

Nous pouvons penser que l'action protectrice d'un tel oxyde est liée à ses propriétés semi-conductrices.

Dans le but d'avoir des informations sur le caractère semi-conducteur des films formés à la surface des aciers inoxydables, nous avons tracé, dans un système oxydoréducteur, les courbes intensité-potentiel des

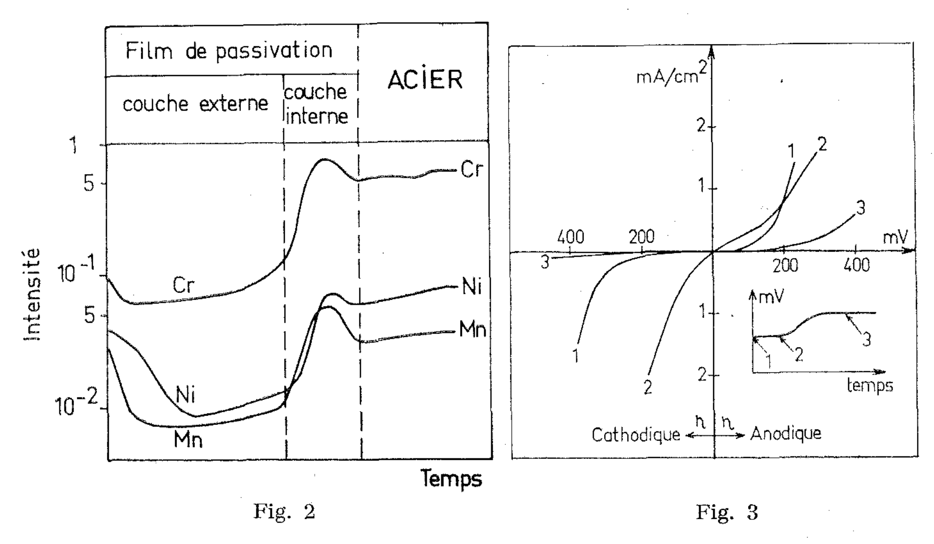


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Courbes obtenues à partir du diagramme de la figure 1 indiquant les variations des intensités relatives : Cr/Fe, Ni/Fe, Mn/Fe, dans le film de passivation.

Fig. 3. — Courbes intensité-potentiel dans le système ferri-ferrocyanure de potassium, d'un alliage du type 18-10 exposé au $MgCl_2$ bouillant à 142°C. (Le diagramme potentiel-temps indique l'état de passivation testé dans le système oxydoréducteur.)

éprouvettes d'acier exposées préalablement au chlorure de magnésium (*fig.* 3).

Nous avons utilisé la solution

$$0,5\ M\ Na_2SO_4 + 0,1\ M\ K_3Fe(CN)_6 + 0,1\ M\ K_4Fe(CN)_6$$

désaérée par barbotage d'azote ([5]). Nous constatons que les courbes intensité-potentiel tracées sur les éprouvettes retirées du milieu corrosif pendant la période d'incubation, présentent une surtension cathodique plus faible que la surtension anodique. Par contre, sur les éprouvettes ayant séjourné plus longtemps dans le $MgCl_2$, les surtensions cathodiques sont alors beaucoup plus importantes que les surtensions anodiques.

Ces résultats indiquent que les films formés dans la période dite d'incubation sont non stœchiométriques avec un excès de métal et de lacunes

anioniques, tandis que les films qui se forment aux potentiels plus élevés, possèdent des lacunes cationiques dans le réseau.

Cette interprétation est en accord avec les indications obtenues par le dosage des films de surface. L'analyse par activation nous a en effet montré que la quantité d'oxygène présente à la surface des aciers est très faible pendant la période d'incubation (environ 1 $\mu g/cm^2$) ([1]). Après cette période, la teneur en oxygène contenu dans le film augmente fortement et peut atteindre environ 40 $\mu g/cm^2$ quand le séjour dans le $MgCl_2$ est de l'ordre de 700 h.

Nous pouvons penser que l'application d'une contrainte à l'acier immergé dans le $MgCl_2$ bouillant accélère très localement la migration des cations sur les sites préférentiels d'accumulation des défauts créés par la déformation. La nature de la conductivité du film semi-conducteur dans ces zones s'en trouve modifiée et la pénétration des ions chlore est alors facilitée.

La composition chimique de l'alliage et la présence d'impuretés, surtout interstielles, peut accentuer l'effet de la contrainte sur la conductivité du film et provoquer le processus anodique d'initiation de la corrosion fissurante.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) M. DA CUNHA BELO, G. REVEL et D. COLIN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1900.
([2]) G. SLODZIAN, *Thèse*, Paris, 1963; *Ann. Phys.* 9, 1964, p. 591.
([3]) J. M. ROUBEROL, J. GUERNET, P. DESCHAMPS, J. P. DAGNOT et J. M. GUYON DE LA BERGE, *Proceedings Vth International Congress on X Ray Optics and Microanalysis*, Springer Verlag, 1969.
([4]) C. R. BERGEN, *Corrosion* (N. A. C. E.), 20, 1964, p. 269 *t.*
([5]) G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA et S. TORCHIO, *Corrosion Science*, 12, 1972, p. 495.

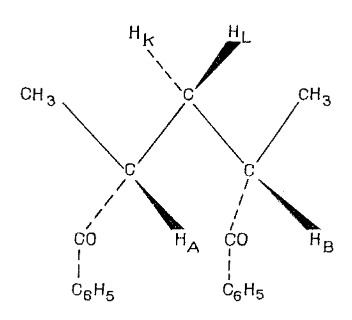
Centre d'Études
de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine*
et
Service de Chimie analytique,
C. E. N. *Grenoble*
Cedex nº 85,
38000 *Grenoble-Gare.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et caractérisation des modèles dimères de la polyphénylvinylcétone isotactique et syndiotactique.* Note (*) de Mme Liliane Merle-Aubry, MM. Yves Merle et Éric Séléguy, présentée par M. Georges Champetier.

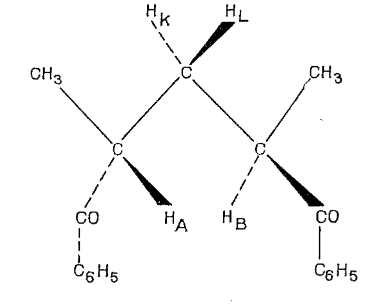
Les modèles dimères de la polyphénylvinylcétone, c'est-à-dire les formes méso et DL du dibenzoyl-2.4 pentane ont été synthétisées par deux méthodes et caractérisées par leurs spectres ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire.

La préparation des modèles dimères et mêmes trimères des polymères vinyliques présente, depuis un certain temps, un regain d'intérêt, car leur étude par résonance magnétique nucléaire [(1), (2)] et par diffusion anisotropique de la lumière [(3), (4)] permet l'interprétation conformationnelle et configurationnelle des résultats obtenus sur les polymères correspondants. On peut ainsi déterminer la probabilité des différentes conformations locales du polymère. Les modèles dimères sont des diastéréoisomères et on les étudie sous deux formes : méso et racémique (DL).

Nous avons déjà réalisé la polymérisation atactique (5) et isotactique (6) de plusieurs cétones vinyliques dont la polyphénylvinylcétone, et étudié leurs produits de réduction, les polyalcools allyliques. Cette Note a pour



Forme méso
(modèle du polymère isotactique)



Forme racémique
(modèle du polymère syndiotactique)

objet la synthèse et la caractérisation des modèles dimères méso et racémique des polyphénylvinylcétones isotactique et syndiotactique respectivement.

1. Synthèse des modèles. — Le dibenzoylpentane est signalé par Bauer (7) et Rodionov (8). Leurs méthodes de synthèse ne nous ont pas paru convenables pour obtenir les isomères purs. Notre chemin de synthèse

est le suivant : séparation des formes méso et racémique de l'acide diméthyl-2.4 glutarique, puis fixation du benzène sur les chlorures d'acide correspondants.

Isomères de l'acide. — L'acide diméthyl-2.4 glutarique est séparé en ses formes méso et racémique suivant la méthode d'Allinguer ([9]) par cristallisation fractionnée de l'anhydride. Après hydrolyse, les spectres de RMN de l'enchaînement carboné des acides sont conformes à ceux publiés par Matsuzaki ([10]) pour l'ester diméthylique. Leurs points de fusion correspondent pour le racémique (F 118°C), mais non pour le méso [trouvé : 143-144°C; indiqué ([10]) : 127°C].

Les dichlorures de diméthyl-2.4 *glutaryle* s'obtiennent bien par action du pentachlorure de phosphore (Rdt 95 %) alors que le chlorure de thionyle conduit à une proportion importante d'anhydride.

Les dibenzoyl-2.4 *pentanes* ont été préparés de deux façons :

a. Par la méthode classique de Friedel et Crafts : attaque électrophile du benzène par le dichlorure en présence de chlorure d'aluminium à froid (Rdt 35 %).

b. La réaction du diphényl cadmium sur le dichlorure à 20°C, nous a conduit à de meilleurs résultats que Tatibouët ([11]). En effet, nous avons isolé 25 % de dicétone dûment caractérisée. Les deux méthodes conduisent à une forte proportion de δ-lactone par suite de la réaction de cyclisation entre la fonction chlorure n'ayant pas réagi et la forme énolique de la cétone. La lessive de soude à 40 % (3 h à 90°C) saponifie la δ-lactone sans cycliser la dicétone dont les deux formes cristallisent après distillation. Leur pureté a été contrôlée par la chromatographie en phase vapeur. Les caractéristiques physiques des dimères sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

	Fusion (°C)	É/1 mm Hg (°C)	Masse moléculaire	
			trouvée	calculée
Racémique	62-63	155	270	280
Méso	64-65	160	276	–

L'analyse élémentaire est conforme aux valeurs calculées. Les masses moléculaires ont été déterminées sur un tonomètre « Hewlett-Packard ».

La réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium conduit quantitativement aux *dialcools* correspondants *composés modèles dimères des polyalcools allyliques* dont l'étude est en cours.

2. Caractérisation spectrale des dibenzoyl-2.4 pentanes. — *a. Spectre ultraviolet (en solution dans le tétrahydrofuranne).* — Les ε du polymère sont rapportés au motif monomère. Les valeurs de la chromicité correspondent bien à la présence de deux groupes carbonyle.

Tableau II

Identification des bandes (Nomenclature de Platt)

Composé	1 L_a		1 L_b		$n \to \pi^*$	
	λ_M (nm)	ε_M	λ_M	ε_M	λ_M	ε_M
Forme méso	241	23 500	278	2 000	Épaulement vers 310	
Forme racémique	241	22 000	278	1 900	320	150
Polymère	244	11 000	278	1 000	322	100

Notons que la transition $n \to \pi^*$ n'apparaît plus que comme épaulement dans le dérivé méso. Il y a un effet hypsochrome qui pourrait peut-être s'expliquer par l'existence d'une conformation préférentielle.

b. Résonance magnétique nucléaire du proton. — Le spectre des deux dimères présentent des différences assez notables, ce qui permet l'identification certaine des formes diastéréoisomères par rapprochement avec le diphényl-2.4 pentane [(1), (2)]. Le tableau III donne les caractéristiques des dimères.

Tableau III

Déplacements chimiques observés (en parties par million par rapport au TMS) (60 MHz)

Dibenzoyl-2.4 pentane	CH_3		CH_2	CH (sextuplet)	Cycle aromatique
Méso $CDCl_3$	2 doublets	1,15 / 1,28	2,05 (*)	3,57	méta-para : 7,3 à 7,60 (6 H) ortho (*a*) : 7,45 à 7,90 (2 H) ortho (*b*) : 8 à 8,2 (2 H)
Méso C_6D_6	2 doublets	1,03 / 1,12	2,10 (*)	3,45	méta-para : 6,95 à 7,25 (6 H) ortho (*a*) : 7,60 à 7,85 (2 H) ortho (*b*) : 8,05 à 8,18 (2 H)
dl : CCl_4	1 doublet	1,12	Triplet 3,92	3,40	méta-para : 7,20 à 7,30 (6 H) ortho : 7,60 à 7,80 (4 H)
Polyphénylvinylcétone isotactique : $CDCl_3$ (**)	–		H_K 0,80 (*) H_L 1,55	2,85 (*)	méta-para : 7,35 (3 H) ortho : 7,55 (2 H)

(*) Position du maximum.
(**) Spectre à 100 MHz.

L'adjonction d'eau lourde n'apporte aucun changement spectral : donc il n'y a pas ou peu de forme énolique.

Pour le dimère racémique les deux protons K et L sont équivalents et couplés au méthine. On observe bien le triplet attendu ($J_{CH_2, CH} = 6,15$ c/s).

Pour le dimère méso, les deux protons K et L ne sont pas équivalents. C'est un massif complexe à 14 bandes autour d'un triplet, car il y a recouvrement entre H_K et H_l à 60 MHz. Notons encore que les deux méthyles ne sont pas équivalents et que deux des quatre protons ortho (*a*) et (*b*) subissent un déplacement paramagnétique de $0{,}4.10^{-6}$. Tout ceci fait pressentir *des conformations privilégiées pour l'isomère méso.* Enfin, nous constatons pour le polymère isotactique un fort déplacement de CH et de CH_2 (non équivalents) vers les champs forts, dû probablement à un effet de chaîne.

Le calcul des différentes constantes de couplage des protons du méthylène et du méthine permettra d'évaluer la répartition statistique des différents conformères possibles et leur niveau énergétique et d'en déduire les différentes conformations locales probables des polymères.

Cette étude sera faite en relation avec les résultats de la diffusion anisotropique de la lumière.

D'autres modèles dimères de polycétones vinyliques sont en cours d'étude.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson et L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3900.

(2) D. Doskovcilova, S. Sykora, H. Picrova, B. Obereigner et D. Lim, *J. Polym. Sc.*, Part. C, 1968, p. 365.

(3) G. Fourche, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Bordeaux, 1969; G. Fourche et Lemaire, *J. Polym. Sc.*, A_2, 9, 1971, p. 161.

(4) P. S. Flory et D. D. Williams, *J. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3111.

(5) L. Merle, N. Thoai et E. Sélégny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3166.

(6) L. Merle, Y. Merle et E. Sélégny, *Polymer Letters*, 1973.

(7) Bauer, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1680.

(8) V. M. Rodionov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 74, 1950, p. 951.

(9) N. L. Allinguer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 232.

(10) K. Matsuzaki et coll., *J. Polym. Sc.*, Part C., 16, 1967, p. 2099.

(11) F. Tatibouët, *Thèse*, Paris, 1959.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur de nouvelles fonctions d'onde gaussiennes de l'atome d'hydrogène.* Note (*) de M. **Bernard Tsapline**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule l'énergie de l'état fondamental de la molécule d'hydrogène avec des orbitales atomiques « équilibrées », lesquelles ont essentiellement des poids identiques à courte et grande distances du noyau.

1. Introduction. — Dans une Note précédente ([1]), l'auteur a montré que les valeurs moyennes de l'espace des impulsions associées à certaines orbitales de Slater vérifient une relation de symétrie fondamentale. Construire des approximations gaussiennes des orbitales de Slater selon ce nouveau critère est peut-être une alternative qui tendrait à amoindrir les défauts inhérents à de telles approximations.

Pour éprouver préliminairement cette idée, Tsapline ([2]) a construit une telle fonction d'onde gaussienne, dont la base compte quatre termes, pour l'atome d'hydrogène. Cette fonction, si l'on se réfère à des fonctions similaires de complexité semblable ([3]), n'offre certes pas une valeur de l'énergie atomique exceptionnelle; par contre, la valeur de la fluctuation de l'énergie et de la représentation spatiale sont nettement prééminentes. Pour arguer de la primauté de ce nouveau type de fonction, nous calculons dans cette Note l'énergie de l'état fondamental de la molécule d'hydrogène.

2. Les critères existants. — Les approximations gaussiennes Ψ_G des orbitales $1s$ de l'atome d'hydrogène peuvent être obtenues suivant trois procédés distincts : (i) la méthode des variations appliquée à la valeur moyenne de l'hamiltonien (MTE); (ii) la méthode des moindres carrés où l'on cherche le maximum de l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale $1s$ et l'approximation Ψ_G; enfin (iii) par minimisation de la fluctuation de l'énergie. Ces deux derniers procédés, vu la faiblesse des résultats acquis quand comparés au premier, apparaissent vite superfétatoires [([4]), ([5])].

Les approximations MTE, nonobstant les meilleures, font montre d'un important déséquilibre dans la représentation spatiale. La partie interne de l'orbitale est moins bien simulée que la partie externe. On comprend ainsi pourquoi même à ce type de fonction correspond une mauvaise valeur de la fluctuation de l'énergie [([3]), ([6])]. De même nous y voyons là une explication à l'origine d'un double facteur multiplicatif moléculaire utilisé dans les approximations gaussiennes de l'atome d'hydrogène dans

les calculs MO-SCF ([7]). Nous montrerons ci-après que cette dualité tend à amoindrir le déséquilibre mentionné ci-dessus. La nécessité d'avoir des orbitales de base « équilibrées » semble ainsi s'affirmer d'elle-même. Nous qualifions d'équilibrée toute orbitale qui satisfait à la condition

$$\langle p^s \rangle = \langle p^{2-s} \rangle.$$

3. Orbitales équilibrées. — On peut certes, à l'aide d'un facteur multiplicatif extrinsèque (scaling factor), équilibrer tout développement gaussien. Rappelons qu'une telle transformation, qui conserve la norme, appliquée à une fonction $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$ peut s'écrire

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \to \varphi\eta = \eta^{3\omega/2}\, \varphi(\eta\vec{r}_1, \eta\vec{r}_2, \ldots, \eta\vec{r}_N),$$

où

$$\omega = \mathrm{N} \mid \mu.$$

μ est généralement un entier qui dépend de la fonction : $\mu = 1$ pour les orbitales de Slater, simples exponentielles; $\mu = 2$ pour les gaussiennes; etc. Il s'ensuit que toutes les $\langle p^s \rangle$ sont des fonctions homogènes de degré s. Quelle que soit $\varphi(\vec{r}_i)$, on a

$$\langle \varphi(\eta\vec{r}_i)\, p^s\, \varphi(\eta\vec{r}_i) \rangle = \eta^s \langle \varphi(\vec{r}_i)\, p^s\, \varphi(\vec{r}_i) \rangle.$$

Équilibrer une fonction avec ce procédé est donc futile. Nous noterons, en passant, que c'est la voie suivie par Ditchfield et coll., peut-être sans le savoir. $\eta = 1{,}0045$, quotient des deux facteurs multiplicatifs distincts, équilibre en effet leur fonction atomique originelle.

Cet artifice ne nous semble pas des plus fructueux car ainsi la représentabilité proche du noyau s'améliore aux dépens de celle qui en est éloignée et la variance de l'énergie est magnifiée. Ce dernier point va à l'encontre du but recherché. Conséquemment nous fûmes intéressé par les travaux d'Ehrenson ([8]). Ce dernier proposa des développements pondérés des orbitales de Slater à l'aide de la méthode des moindres carrés assortie d'un facteur de poids. Ces approximations ne satisfaisant pas à toutes nos exigences ([1]), nous en avons déduit, à titre d'essai, une fonction équilibrée. Cette dernière, développée sur quatre gaussiennes, répond à la condition $\langle p^4 \rangle = \langle p^{-2} \rangle \approx 4{,}72$. Nous sommes certes à un quart d'unité atomique de la valeur exacte, mais la comparaison avec la fonction de Reeves ([9]), meilleure à notre connaissance des quatre-termes MTE ([3]), montre indéniablement que les défauts immanents de l'utilisation d'un facteur de multiplication sont annihilés. Rappelons que la fonction Reeves (4-GTO) conduit aux valeurs suivantes :

$$\langle p^4 \rangle = 4{,}35; \qquad \langle p^{-2} \rangle = 4{,}75.$$

4. Discussion. — Avec la fonction de Reeves, les fonctions de Ehrenson et notre fonction équilibrée nous avons calculé l'énergie Hartree-Fock de la molécule d'hydrogène pour diverses distances internucléaires. Les

TABLEAU

Énergie de la molécule d'hydrogène pour quelques distances internucléaires
n : facteur de poids radial des fonctions de Ehrenson [8];
R : distance internucléaire.
Toutes les grandeurs sont en unités atomiques.

R	$n = -2$	Tsapline	$n = -1$	Reeves [9]	$n = 0$	$n = 2$
1	0,984 08	0,985 30	0,984 94	0,984 31	0,982 98	0,968 99
1,2	1,057 81	1,058 59	1,058 27	1,057 92	1,056 69	1,043 84
1,4016	1,089 45	1,090 35	1,089 94	1,089 79	1,088 45	1,076 91
2	1,078 51	1,079 87	1,079 79	1,079 67	1,078 27	1,069 23
3	0,979 76	0,980 87	0,981 42	0,981 28	0,890 29	0,972 46

résultats sont rassemblés dans le tableau. Nous constatons, référence devant être faite à la fonction dite de Weinbaum [10], que notre approximation donne sans aucun artifice, une meilleure énergie. Il est manifeste que la suprématie de notre fonction s'amenuise à mesure que la distance internucléaire s'accroît. Nous avons également, à la distance d'équilibre, fait varier la charge nucléaire. Nous avons noté, avec satisfaction, que si la valeur effective de cette charge nucléaire associée à l'énergie minimale, $Z = 1{,}186$, est *inférieure* à celle correspondant à la fonction Reeves 4-GTO, elle est en revanche en bon accord avec celle trouvée par Hirschfelder [11] avec deux exponentielles simples. Notons ici, par souci d'équité, que nous infirmons légèrement les résultats d'un mémoire de David [12]. L'amélioration comparée aux fonctions usuelles peut paraître à d'aucuns insignifiante. Notre but radical n'est pas tant d'engendrer une fonction spéciale pour la molécule d'hydrogène que de rechercher des représentations gaussiennes de l'orbitale 1 s-ETO pour une utilisation rationnelle dans les calculs moléculaires.

Il serait maladroit de déduire de cette étude portant sur des cas particuliers des résultats globaux. Nous pensons néanmoins que de telles orbitales équilibrées devraient être préférées dans certains calculs *ab-initio*, car notre fonction donne également, à la distance d'équilibre, une énergie de liaison supérieure. Ceci indique peut-être que les intégrales de recouvrement sont mieux représentées.

5. CONCLUSION. — Nous avons montré qu'une fonction d'onde gaussienne de l'atome d'hydrogène, qui satisfait à la condition $\langle p^s \rangle = \langle p^{2-s} \rangle$ conduit à une meilleure énergie moléculaire quand comparée aux fonctions traditionnelles. En outre, la « charge nucléaire effective » s'est montrée semblable à celle obtenue avec des exponentielles simples. Ces résultats tangibles doivent être confirmés par d'autres avant de décider la construction directe de ces orbitales. Il nous semble, compte tenu des investi-

gations à ce jour menées à terme par l'auteur, que de telles approximations devraient pouvoir être construites sans trop de difficultés numériques en utilisant, dans l'espace réciproque, le procédé de Ehrenson.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) B. Tsapline, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 944.
(2) B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.*, 1973 (sous presse).
(3) B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 1971, p. 75; *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1164.
(4) T. L. Bailey et J. L. Kinsey, Rapport n° 45, 1960, Groupe de Chimie quantique, université d'Uppsalla, Suède.
(5) M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta*, 15, 1969, p. 353.
(6) M. E. Schwartz, *Proc. Phys. Soc.* (Londres), 90, 1967, p. 51.
(7) R. Ditchfield, W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 1971, p. 724.
(8) S. Ehrenson, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 1971, p. 75.
(9) C. M. Reeves, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1.
(10) *Voir* par exemple, R. Daudel, *Les fondements de la Chimie théorique*, Gauthier-Villars, 1956, p. 52.
(11) J. Hirschfelder et J. Linnett, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 130.
(12) D. J. David et B. Mely, *Theoret. Chim. Acta*, 17, 1970, p. 145.

Institut für Physikal. Chemie
und Elektrochemie,
Abt. Theoret. Chemie,
75 *Karlsruhe,*
Kaiserstrasse 12.

CHIMIE QUANTIQUE. — *Une méthode* SCF-π, *semi-empirique, tenant compte de la polarisation du sytsème σ et issue des approximations* CNDO/2. *Application à l'éthylène, au benzène et au borazole.* Note (*) de MM. **José Gayoso**, **Boubekeur Maouche** et **Abdou Boucekkine**, présentée par M. Henri Normant.

La méthode présentée dans ce travail a été obtenue en restreignant le procédé CNDO/2 au seul système π des molécules conjuguées. Cette méthode permet de reproduire de façon quasi exacte les valeurs expérimentales concernant les deux premiers potentiels d'ionisation et les divers singulets et triplets des molécules étudiées; elle conduit également à des charges σ + π apparemment raisonnables.

1. Introduction. — Divers auteurs ont déjà introduit la polarisation du système σ dans le cadre des méthodes semi-empiriques permettant le traitement des systèmes π. Une brève revue de ces travaux a été donnée, récemment, par H. A. Hammond ([1]). Le procédé le plus souvent utilisé consiste à relier le potentiel d'ionisation et l'intégrale biélectronique coulombienne monocentre, associés à l'orbitale atomique (OA) 2 p_z d'un atome hybridé en sp_2, à la charge nucléaire effective de Slater, qui, elle-même, est fonction de la charge σ portée par l'atome considéré. Nous allons montrer, dans ce travail, que la polarisation du système σ peut être introduite, de façon simple et « naturelle », en réduisant la méthode CNDO/2 [([2]), ([3])] au seul système π. Nous chercherons ensuite à paramétrer le procédé de façon à obtenir des potentiels d'ionisation et des états excités singulets et triplets quantitativement corrects.

2. Description de la méthode. — Dans les molécules conjuguées planes la matrice hamiltonienne de Roothaan, F, se décompose, par raison de symétrie, en somme directe de deux sous matrices F_π et F_σ, correspondant, l'une au système π, l'autre au système σ. L'équation séculaire se scinde, alors, en un système de deux équations inter-dépendantes. Dans le cadre des approximations CNDO/2 [([2]), ([3])], les éléments matriciels F_{rs} de F_σ ou F_π s'expriment selon les relations

$$(1\,a)\qquad F_{rr} = -\chi_r - \left[C_R + \frac{1}{2}(q_r - 1)\right]\gamma_{RR} - \sum_{S \neq R} C_S\,\gamma_{RS},$$

$$(1\,b)\qquad F_{rs} = \beta^c_{rs} - \frac{1}{2}\,p_{rs}\,\gamma_{RS}, \qquad \chi_r = +\frac{1}{2}(I_r + A_r),$$

dans lesquelles C_R représente la charge portée par l'atome R, q_r et χ_r la densité électronique et l'électronégativité de la $r^{\text{ième}}$ orbitale et p_{rs} l'ordre de liaison correspondant aux OA φ_r et φ_s. Si la méthode CNDO/2 est restreinte au système π les intégrales biélectroniques coulombiennes pourront être notées γ_{rr} et γ_{rs} puisque chacun des atomes R et S ne fournit au système π qu'une seule OA 2 p_z. La charge atomique totale C_R d'un

atome R, ayant donné n_r électrons π, peut être décomposée en une somme de deux charges partielles $C_{r\sigma}$ et $C_r = n_r - q_r$ correspondant respectivement aux systèmes σ et π. Après quelques transformations élémentaires les relations (1 *a*) et (1 *b*) peuvent se réécrire

$$(2\,a)\qquad F_{rr} = \bar{I}_r + \frac{1}{2} q_r \gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} [q_s - \bar{n}_s] \gamma_{rs}; \qquad \bar{n}_s = n_s + C_{S\sigma},$$

$$(2\,b)\qquad F_{rs} = \beta^c_{rs} - \frac{1}{2} p_{rs} \gamma_{rs}; \qquad \bar{I}_r = U_r - C_{R\sigma} \gamma_{rr} U_r = - I_r - (n_r - 1) \gamma_{rr}.$$

Les éléments matriciels du procédé CNDO/2 prennent donc la forme qu'ils ont en méthode semi-empirique π de Pople [4] pourvu que l'on néglige les β^c_{rs} correspondant à des atomes r et s non chimiquement liés. Dans le cadre des approximations CNDO/2, U_r représente un potentiel d'ionisation qui, selon la valeur de n_r, pourra être celui de l'atome R neutre dans son état de valence ou celui de l'anion ou du cation dérivant de cet atome :

$$(3)\qquad n_r = 0 \rightarrow U_r = - I^-_r, \qquad n_r = 1 \rightarrow U_r = - I_r, \qquad n_r = 2 \rightarrow U_r = - I^+_r.$$

Les intégrales monocentres γ_{rr} seront calculées selon le procédé empirique de Pariser,

$$(4)\qquad n_r = 0 \rightarrow \gamma_{rr} = I^-_r - A^-_r, \qquad n_r = 1 \rightarrow \gamma_{rr} = I_r - A_r, \qquad n_r = 2 \rightarrow \gamma_{rr} = I^+_r - A^+_r.$$

A partir des potentiels d'ionisation I_r et des affinités électroniques A_r de Hinze et Jaffé [*voir* [1]]. Les intégrales γ_{rs} et les charges σ seront calculées à l'aide des deux formules

$$(5\,a)\qquad \gamma_{rs} = \frac{e^2}{\dfrac{2\,e^2}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}} + t\,d_{rs}};$$

$$(5\,b)\qquad C_r = k_\sigma \times \frac{\chi_s - \chi_r}{\chi_s + \chi_r}.$$

La relation (5 *a*) a été proposée récemment par Tyutyulkov et coll. [5]; elle ne diffère de la formule classique de Mataga et Noshimoto que par l'adjonction du paramètre *t*. L'expression (5 *b*) est analogue à celle qui a été proposée par Wilmhurst [*voir* [1]]. Elle nous permettra d'évaluer, à partir des électronégativités χ_r et χ_s de Pauling, le déplacement de charges correspondant à un doublet électronique supposé localisé entre deux atomes R et S. La charge $C_{R\sigma}$, d'un atome R donné, sera obtenue en sommant les C_r provenant des diverses liaisons localisées auxquelles participe cet atome. L'utilisation de (5 *b*) présuppose que la description par liaisons localisées constitue pour le système σ une approximation suffisante.

3. Application a l'éthylène, au benzène et au borazole et discussion. — Le choix de ces molécules a été dicté par leur symétrie; celle-ci détermine les OM de l'éthylène et du benzène et limite dans les trois cas, à une seule, le nombre d'intégrales β^c_{rs} à adopter empiriquement. De plus,

les données expérimentales sont, pour ces trois molécules, relativement sûres. Les paramètres t, k_σ et $\beta^c_{r,s}$ ont été déterminés en minimisant, pour chaque molécule, l'écart moyen absolu entre valeurs théoriques et expérimentales. Les mêmes valeurs $t = 0,4$ et $k_\sigma = 0,68$ ont à quelques centièmes près, été obtenues pour l'éthylène et le benzène; des valeurs $t = 0,78$ et $k_\sigma = 0,60$ ont fourni les meilleurs résultats dans le cas du borazole. Signalons que Tyutyulkov et coll. (5) ont utilisé une valeur $t = 0,510$ proche de celles qui ont été adoptées ici. Le tableau, joint à ce texte, rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU

Potentiels d'ionisation, singulets, triplets et charges de l'éthylène, du benzène et du borazole

Éthylène			Benzène			Borazole		
	Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.
$^1B_{1u}$.	7,59	7,60	$^1B_{2u}$.	5,11	4,7-5,0 (d)	$^1A'_2$...	6,19	6,2-6,5 (d)
$^3B_{1u}$.	4,33	4,60	$^1B_{1u}$.	5,68	6,0 6,2	$^1A'_1$...	7,21	6,7-6,9
I_1...	10,51	10,52	$^1E_{1u}$.	6,88	6,7-7,0	$^1E'$...	7,68	7,7
A...	—3,22	-	$^3B_{1u}$.	4,10	3,7-4,0	$^3A'_1$...	5,85	–
C...	—100 (b)	—30 (c)	$^3E_{1u}$.	4,60	4,6-4,8	$^3E'_1$...	6,02	-
H...	50	15	I_1...	9,52	9,3-9,6	I_1.....	10,31	10,1-10,3 (e)
			I_2...	10,64	12,1-12,4	I_2.....	12,57	12,1-12,3
			A...	— 2,78	–	A.....	—1,50	–
			C...	—50	–	B.....	—154	394 (f)
			H...	50	–	N.....	81	—461
						H (B).	— 23 (b)	—31
						H (N).	96	97
						$\lvert C_\pi \rvert$..	413 (g)	329

Commentaires. — (a) Paramètres utilisés : $t = 0,4$, $k_\sigma = 0,68$, $\beta_{cc} = — 2,50$ (benzène), $\beta_{cc} = — 2,98$ (éthylène), $\beta_{BN} = — 2,29$ eV; $\gamma_{CC} = 11,13$, $\gamma_{BB} = 6,38$, $\gamma_{NN} = 16,76$ eV; (Hinze et Jaffé). Notations : I_1, I_2 et A : potentiels d'ionisation et affinité électronique calculés selon le théorème de Koopmans. (b) Charges de C et H en 10^{-3} e; électronégativités utilisées : $\chi_H = 2,20$, $\chi_c = 2,55$, $\chi_B = 2,04$, $\chi_N = 3,04$; H (B) : charge de l'hydrogène rattaché au bore. (c) Charge CNDO/2, réf. (3a). (d) Réf. (6). (e) Réf. (7). (f) Charges SAVE-CNDO, réf. (8). (g) Charge π; la réf. (9) donne $\lvert C_\pi \rvert = 0,478$.

L'écart moyen absolu entre théorie et expérience est de 0,18 eV pour une série de 15 valeurs; cet écart n'est guère supérieur à l'incertitude qui règne sur les mesures. *Aucun autre procédé théorique n'a, à notre connaissance, fournit, pour ces molécules, d'aussi bons résultats.* Les charges $\sigma + \pi$ sont, dans l'ensemble, assez semblables à celles de la méthode

CNDO/2 [([3a]), ([8])]; bien que la polarité B^+N^-, obtenue, soit en contradiction avec cette dernière méthode ([8]) et avec les résultats du calcul *ab initio* ([6]). L'énergie de la dernière OM occupée est, au signe près, égale au plus faible potentiel d'ionisation obtenu par Lloyd et Lynaugh ([7]) au moyen de la spectroscopie photoélectronique. Il semble donc bien que, contrairement aux prévisions de la méthode CNDO/2 ([10]) mais en accord avec le calcul *ab initio* ([6]), le dernier niveau occupé du borazole soit bien, comme le supposent Lloyd et Lynaugh, un niveau π. D'après un travail expérimental de Young et coll. ([11]) le plus bas état triplet du borazole devrait se trouver en dessous de 4,86 eV; donc probablement plus bas que le triplet $^1E_{1u}$ du benzène. Les valeurs numériques de ce travail situent le premier triplet $^3A'_1$ du borazole 1,25 eV au-dessus du niveau $^3E_{1u}$ du benzène. Nos résultats sont donc en contradiction complète avec les indications de Young et coll. ([11]), mais en accord qualitatif avec les calculs *ab initio* de Peyerimhoff et Buenker ([6]). Cet accord avec le calcul *ab initio* et le fait que notre procédé ait, par ailleurs, permis de reproduire l'ensemble des données expérimentales des trois molécules étudiées, nous incite à penser que *le problème mérite, aussi bien expérimentalement que théoriquement, un examen plus attentif.* Il sera, bien entendu, nécessaire d'appliquer la méthode, décrite dans ce travail, de façon plus étendue avant de porter un jugement définitif sur sa valeur comme moyen de prévision. Les premiers résultats sont cependant extrêmement encourageants.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) H. A. HAMMOND, *Theoret. chim. Acta* (Berlin), 18, 1970, p. 239.

(2) J. A. POPLE, D. P. SANTRY et G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129 et S 136.

(3) J. A. POPLE et D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular orbital theory*, Mc Graw-Hill, New-York, 1970, p. 75; *a* : *p.* 118.

(4) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.

(5) N. TYUTYULKOV, A. GOCHEV et F. FRATEV, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 1969, p. 9.

(6) S. D. PEYERIMHOFF et R. J. BUENKER, *Theoret. Chim. Acta* (Berlin), 19, 1970, p. 1.

(7) D. R. LLOYD et N. LYNAUGH, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, A, 268, 1970, p. 97.

(8) R. J. BOYD, D. H. LOO et M. A. WHITEHEAD, *Chem. Phys. Lett.*, 2, 1968, p. 227.

(9) O. CHALVET, R. DAUDEL et J. J. KAUFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 399.

(10) D. W. DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1713.

(11) W. F. YOUNG, F. GREIN, J. PASSMORE et I. UNGER, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 233.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger,
Algérie.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Analyse conformationnelle d'esters aliphatiques par diffusion Rayleigh dépolarisée.* Note (*) de MM. **Serge Stessin** et **Claude Clément**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Dans le cadre plus général de l'étude conformationnelle des molécules lipidiques constitutives des membranes biologiques, nous nous sommes d'abord intéressé aux conformations d'esters aliphatiques en solution (tétrachlorure de carbone). La technique utilisée : diffusion Rayleigh dépolarisée, permet la détermination de l'anisotropie optique moléculaire $\langle \gamma^2 \rangle$ ($\lambda = 5\,460$ Å, $t = 25^{\circ}$C). L'intensité dépolarisée i diffusée par le cyclohexane, liquide étalon, est égale à $23{,}15.10^{-8}$ cm^{-1}. L'appareil utilisé est le gammadiffusomètre (1), la précision de 2 % environ. Dans le cas présent $\langle \gamma^2 \rangle$ est fonction de l'anisotropie optique γ_i^2 de chaque isomère de rotation i que présente le composé, ainsi que leur probabilité d'existence liée à la différence d'énergie entre chacun des isomères.

Le principe d'utilisation de la méthode est le même que celui utilisé lors d'études antérieures [(2), (3)] : détermination des paramètres optiques (anisotropie ou polarisabilités optiques principales des liaisons) de molécules modèles présentant des analogies locales de conformation avec la molécule étudiée, puis comparaison des valeurs calculées et expérimentales d'anisotropie optique, afin de déterminer les paramètres énergétiques des molécules étudiées (en particulier, différence d'énergie entre isomères de rotation).

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des premiers termes de deux séries d'esters aliphatiques respectivement les alcanoates de méthyle et les acétates d'alkyle. Ce sont ces premiers résultats que nous donnons ici. L'ensemble des valeurs expérimentales figure dans le tableau I.

Tableau I

Valeurs expérimentales de $\langle \gamma^2 \rangle$

Composés	$\langle \gamma^2 \rangle$ (Å^6) Liquide pur	$\langle \gamma^2 \rangle$ (Å^6) Solution CCl_4
Acétate de méthyle	6,5	6,7
Propionate de méthyle	7,8	7,2
Butyrate de méthyle	8,5	7,6
Valériate de méthyle	9,9	8,6
Capronate de méthyle	12,0	9,5
Acétate d'éthyle	7,7	7,45
» de propyle	8,8	8,3
» de butyle	9,8	9,0
» d'amyle	11,3	9,9
» d'hexyle	13,3	10,95

Nous donnons à titre indicatif les valeurs de $\langle \gamma^2 \rangle$ des liquides purs (incertitude relative ± 1 %). Elles sont systématiquement plus élevées,

d'autant plus que la chaîne aliphatique est plus longue. Nous avons déjà montré que cette augmentation est due aux corrélations d'orientation qui existent entre molécules de soluté proches les unes des autres à l'état liquide pur ([4]).

TABLEAU II

Polarisabilités optiques principales des liaisons C=O *et* C—O
(La polarisabilité $\alpha_{\underline{\perp}}$ est perpendiculaire au plan O—C=O)

$\alpha_{\parallel}$ (C=O) = 2,93 $Å^3$	$\alpha_{\parallel}$ (C—O) = 1,31 $Å^3$
$\alpha_{\perp}$ (C=O) = 0,26 $Å^3$	$\alpha_{\perp}$ (C—O) = 0,09 $Å^3$
$\alpha_{\underline{\perp}}$ (C=O) = 0,93 $Å^3$	$\alpha_{\underline{\perp}}$ (C—O) = 0,09 $Å^3$ (par hypothèse)

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES OPTIQUES : ÉTUDE DES MOLÉCULES MODÈLES. — Ce sont essentiellement l'acétone, la pinacolone, et quelques éthers aliphatiques de faible masse moléculaire ([5]). De l'étude de ces molécules sur lesquelles nous reviendrons en détail dans un prochain mémoire, on déduit les valeurs des polarisabilités optiques principales des liaisons C=O et C—O (la liaison multiple n'ayant pas la symétrie de révolution, la liaison simple C—O étant supposée de révolution).

Ce sont les valeurs que l'on utilise dans le suite de ce travail.

Application à l'acétate de méthyle. — C'est pratiquement le seul ester dont on connaisse assez bien la géométrie moléculaire, et pour lequel les résultats récents montrent qu'il ne présente pas d'isomères de rotation ([6]). Toutefois, la séquence $H_3C—C(=O)—O—CH_3$ n'est pas complétement coplanaire, le groupement méthyle estérifié s'écartant légèrement du plan des trois premiers atomes du squelette (angle compris entre 0 et 30° suivant les auteurs) [([7]), ([8])].

La compatibilité des valeurs d'anisotropie optique calculée et expérimentale, nécessite un angle dièdre d'écart de $22 \pm 2°$; cette valeur est en bon accord avec les valeurs précédentes, confirmant ainsi les valeurs des polarisabilités optiques principales utilisées.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES ÉNERGÉTIQUES. — Si quelques résultats relatifs à l'acétate d'éthyle sont connus essentiellement à l'aide des techniques spectroscopiques, il n'existe par contre que peu de données relatives aux esters dont la chaîne aliphatique possède un nombre d'atomes de carbone assez élevé; en effet, le nombre des isomères de rotation élevé conduit à un nombre de bandes du spectre trop grand pour rendre aisé son dépouillement.

Nous avons déterminé les différences d'énergie de rotation des isomères en supposant :

— une répartition statistique du type Boltzmann de ces isomères;

— que les paramètres optiques précédemment déterminés conservent leur valeur quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée (théorie de la valence optique);

— que les isomères de rotation suivent une loi de répartition énergétique à trois puits de potentiel (correspondant à des angles dièdres entre séquences carbonées de 0 et $\pm 120^o$);

— que la conformation de la chaîne aliphatique entièrement *trans* est la plus stable (angles dièdres de 0°);

— que la différence d'énergie due à la rotation d'un groupement méthyle ou méthylène autour d'une liaison C—C a la même valeur que celle précédemment déterminée dans les alcanes normaux étudiés dans le même solvant ([8]).

Les divers axes de rotation sont schématisés sur la figure.

Acétates d'alkyle. — La comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs calculées d'anisotropie optique montre que l'accord est pleinement réalisé pour l'ensemble des valeurs suivantes :

(I) $\Delta U_{O-C}\begin{bmatrix} CH_3=O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 870$ cal.mol^{-1}

(II) $\Delta U_{C-C}\begin{bmatrix} CH_3—O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 450$ cal.mol^{-1},

(III) $\Delta U_{C-C}[CH_3, CH_2R] = 600$ cal.mol^{-1} (par hypothèse) [(1), (9)].

ΔU_{X-Y} [M, N] désigne la différence d'énergie due à l'interaction non liée entre deux groupements ou atomes M et N séparés par trois liaisons intramoléculaires lors de la rotation de l'un des groupements autour de la liaison X—Y (cf. *fig.*).

L'incertitude affectant les résultats est de l'ordre de $\pm$ 100 cal.mol^{-1}. Cet accord est valable pour la série de composés étudiés.

Alcanoates de méthyle. — Dans ce cas, l'accord est réalisé pour les valeurs suivantes :

IV) $\Delta U_{C-C}\begin{bmatrix} CH_3—O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 790$ cal.mol^{-1},

(V) $\Delta U_{C-C}\begin{bmatrix} CH_3=O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 200$ cal.mol^{-1},

(III) $\Delta U_{C-C}[CH_3, CH_2R] = 600$ cal.mol^{-1} (par hypothèse) [(1), (9)].

L'incertitude est du même ordre de grandeur que précédemment. L'ensemble de ces résultats est corroboré par l'étude de composés où l'allongement de la chaîne aliphatique saturée s'effectue simultanément

des deux côtés de la tête polaire comme, par exemple, dans le propionate d'éthyle. On trouve

(I') $$\Delta U_{O-C}[CH_3=O] = 810 \pm 50 \text{ cal.mol}^{-1},$$

(IV') $$\Delta U_{C-C}[CH_3—O] = 740 \pm 50 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

Ces valeurs sont tout à fait comparables à leurs homologues (I) et (IV) respectivement déterminés dans les composés ne possédant qu'une seule chaîne carbonée allongée.

Les valeurs de

(II) $$\Delta U_{C-C}\begin{bmatrix} CH_3—O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 450 \text{ cal.mol}^{-1}$$

et

(V) $$\Delta U_{C-C}\begin{bmatrix} CH_3—O \\ CH_2 \end{bmatrix} = 200 \text{ cal.mol}^{-1}$$

sont plus faibles que la valeur correspondante dans l'alcane normal

$$\Delta U_{C-C}[CH_3, CH_2R] = 600 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

Les conformations gauches correspondantes sont donc énergétiquement moins défavorisées que dans la chaîne aliphatique (puisqu'à la conformation entièrement *trans* correspond l'énergie la plus basse). L'introduction de l'hétéroatome d'oxygène dans la chaîne, a donc tendance à favoriser les conformations gauches de la chaîne *au départ* de la tête polaire. Ceci confirme les résultats obtenus par ailleurs dans le cas des polyoxyethylène glycols (5).

Ces premiers résultats sont actuellement étendus aux esters à longue chaîne (jusqu'à $n = 20$) aux diesters du glycol, et aux triglycérides. Ce travail nécessite l'utilisation d'une méthode de type Monte-Carlo pour le calcul de l'anisotropie optique moyenne, le nombre d'isomère de rotation devenant trop important, ce qui entraîne un temps de calcul programmé prohibitif.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) P. Bothorel, *J. Colloid. Sci.*, 27, 1968, p. 529.
(2) C. Clément et C. Malaval, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1161.
(3) J.-P. Rioux et C. Clément, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2139.
(4) C. Such, C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 228.
(5) G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1500.
(6) G. Williams, N. L. Owen et J. Sheridan, *Chem. Commun.*, 1968, p. 57.
(7) R. F. Curl Jr, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1529.
(8) R. J. W. Le Fèvre et A. Sundaram, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3904.
(9) P. Bothorel, P. Maraval et C. Clément, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1068.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33400 Talence,
Gironde.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des propriétés de l'oxyde mixte à structure pérovskite* $Sr_3Cr_2WO_9$. Note (*) de Mlle **Dominique Harari** et M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déterminé la structure cristallographique de $Sr_3Cr_2WO_9$, qui est cubique (a = 7,812 Å), appartient au groupe d'espace $Fm3m$ et est comparable à l'oxyde mixte $Sr_3Fe_2WO_9$. $Sr_3Cr_2WO_9$ est ferrimagnétique faible, nous n'avons pu saturer la molécule avec un champ de 17 780 Gs, à la température de l'hélium liquide.

Un certain nombre de recherches ont été consacrées à l'étude des équilibres oxydoréducteurs dans l'état solide, lorsque sont présents plusieurs éléments pouvant atteindre différents états d'oxydation : ainsi il a été établi la coexistence possible de Cr^{II} et de Ta^{V} [1].

Nous avons abordé l'examen du comportement du chrome et du tungstène lorsqu'ils se trouvent associés dans une structure pérovskite. Jusqu'ici, seul Ward [2] avait signalé l'existence de Sr_2CrWO_6, sans préciser d'ailleurs l'état d'oxydation de Cr et W. Nous avons tenté de synthétiser ce composé par réaction dans l'état solide : bien que nous ayons fait varier largement les conditions de réaction, tous les essais ont conduit à un mélange de phases parmi lesquelles ont été identifiées avec certitude $SrWO_4$, le tungstène métal, et une phase type pérovskite. Pour tenir compte de ces observations, on peut imaginer que Sr_2CrWO_6 est instable et se décompose suivant le schéma :

$$2\,Sr_2CrWO_6 \rightarrow Sr_3Cr_2WO_9 + 1/2\,SrWO_4 + 1/6\,Sr_3WO_6 + 1/3\,W.$$

S'il en est ainsi, la phase $Sr_3Cr_2WO_9$ doit être stable et doit pouvoir être synthétisée.

Nous avons réussi sa préparation par réaction dans l'état solide de Sr_3WO_6 et Cr_2O_3 :

$$Sr_3WO_6 + Cr_2O_3 \rightarrow Sr_3Cr_2WO_9.$$

La préparation doit se faire sous vide secondaire (10^{-5} mm de mercure) ou sous hélium purifié [3] afin d'éviter la formation de chromates qui apparaîtraient certainement en présence d'oxygène, grâce au strontium. Par traitement à 1200°C, il se forme une phase unique de type pérovskite.

Les caractéristiques cristallographiques de cette phase ont été déterminées par rayons X sur diffractomètre enregistreur « Philips », avec la radiation K_α du cuivre. Tous les plans de diffraction s'indexent sur la base d'une maille cubique de paramètre :

$$a = 7,812\ \text{Å}.$$

Seuls apparaissent les plans pour lesquels h, k, l sont de même parité; il s'agit bien d'une organisation cubique faces centrées. Les intensités de raies peuvent s'interpréter en se basant sur l'isomorphisme évident existant entre $Sr_3Cr_2WO_9$ et $Sr_3Fe_2WO_9$ ([4]), c'est-à-dire avec le groupe d'espace F m 3 m dont les positions de Wyckoff figurent au tableau I :

TABLEAU I

Positions de Wyckoff du groupe d'espace F m 3 m

Sr	8 e	1/4	1/4	1/4,	...
(Cr-W)	4 a	0	0	0 ,	...
(Cr-W)	4 b	0	0	1/2,	...
O	24 e	0	0	x ,	...

Comme le chrome et le tungstène peuvent s'ordonner sur les sites 4 a et 4 b, la formule traduisant l'organisation est

$$Sr_3\,[Cr_{(3/2-\lambda)}\,W]_{4b}\,[Cr_{(1/2+\lambda)}\,W_{(1-\lambda)}]_{4a}\,O_9.$$

Si $\lambda = 0$, l'ordre est total, si $\lambda = 0{,}5$, il y a désordre statistique.

Le paramètre x de l'oxygène, de valeur théorique 1/4 doit être déterminé avec précision.

L'affinement de structure a été réalisé sur « UNIVAC » 1108 et le meilleur accord entre intensités calculées et expérimentales est obtenu pour $\lambda = 0{,}28$, et $x = 0{,}242$. Le résidu cristallographique vaut dans ces conditions $R = 0{,}06$.

Les résultats obtenus pour les deux pérovskites $Sr_3Cr_2WO_9$ et $Sr_3Fe_2WO_9$ ([4]) sont résumés dans le tableau comparatif II :

TABLEAU II

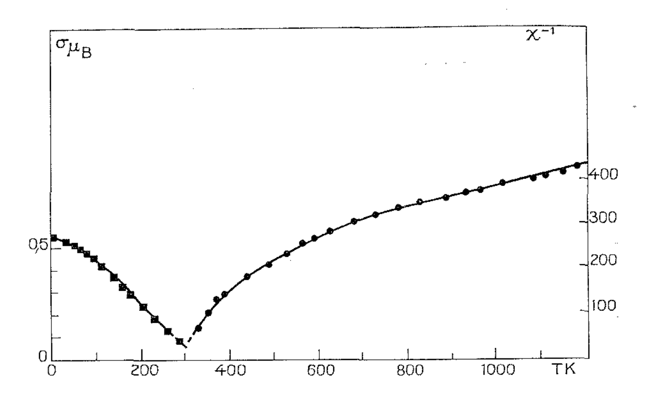
Comparaison de $Sr_3Fe_2WO_9$ *et de* $Sr_3Cr_2WO_9$

	$Sr_3Fe_2WO_9$	$Sr_3Cr_2WO_9$
Paramètre (Å)	7,888	7,812
Groupe d'espace	F m 3 m	F m 3 m
Nombre de moles/maille	8/3	8/3
x	0,245	0,242
λ	0,21	0,28
R	0,05	0,06

Les états d'oxydation du chrome et du tungstène sont respectivement III et VI. L'analogie entre ces composés est flagrante. La faible différence entre les taux d'ordre s'explique aisément en considérant l'écart entre le rayon du fer et du tungstène, plus élevé que celui qui sépare le chrome et le tungstène; la situation Fe-W est théoriquement plus favorable à

un ordre cristallographique. Dans les deux cas, la valeur de x obtenue montre également que l'oxygène tend à se déplacer vers les sites où la concentration en tungstène est forte.

L'ordre entre les cations favorise l'apparition des propriétés magnétiques coopératives. C'est ce que nous avons pu effectivement constater en étudiant la susceptibilité magnétique et l'aimantation de cet oxyde. Les mesures ont été réalisées avec un magnétomètre de type foner ([5]) entre 4 et 300 K, et sur balance de Faraday entre 300 et 1300 K. Les résultats sont résumés sur la figure. La variation de χ^{-1} en fonction de la température est linéaire



Variations de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} et du moment σ en fonction de la température.

à haute température; aux basses températures, l'existence d'une transition magnétique assimilable à un point de Néel fait varier χ^{-1} de façon hyperbolique. Au-dessous de $T_N = 280$ K, il existe une aimantation spontanée, et le moment s'extrapole au zéro absolu et à champ infini à $\sigma = 0{,}66\ \mu_B$.

Cette étude magnétique met en relief essentiellement les deux points suivants :

a. La constante de Curie vaut $c = 3{,}90$ K×U. E. M. C. G. S./mole. Le chrome étant le seul porteur, il en résulte, par rapport à un chrome, un moment de 1,95 μ_B. Cette valeur est proche de la valeur théorique obtenue en considérant que le chrome est de degré d'oxydation III, et en ne tenant compte que du seul moment de spin. On a aussi confirmation des degrés d'oxydation trois et six du chrome et du tungstène.

b. L'existence d'un point de Néel $T_N = 280$ K, d'une aimantation spontanée aux basses températures, dénote l'apparition d'un ordre magnétique entre les moments des cations chrome sur les deux sites. Cependant, la valeur du moment extrapolé au zéro $\sigma = 0{,}66\ \mu_B$ est très inférieure (si nous imaginons un modèle colinéaire du type Néel) à la valeur qui peut être calculée théoriquement à partir des résultats cristallographiques,

en supposant les moments du chrome totalement antiparallèles sur les deux sites (soit 1,31 μ_B). Ce phénomène, également observé dans le cas de $Sr_3Fe_2WO_9$, peut avoir deux causes : une configuration de spins non colinéaires ou une difficulté de saturation car le champ magnétique appliqué a été de 17 780 Oe.

Ainsi, la phase pérovskite $Sr_3Cr_2WO_9$ présente des caractéristiques cristallographiques et magnétiques intéressantes; cet intérêt est encore accru, car les propriétés magnétiques sont extrêmement sensibles à un changement de composition en oxygène : cette particularité fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) P. Massard, J. C. Bernier et A. Michel, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 41.
(2) F. K. Datterson, C. W. Moeller et R. Ward, *Inorganic Chemistry*, 2, 1963, p. 196.
(3) C. Chauvel, Communication personnelle.
(4) F. Seveque, *Thèse*, Orsay, juin 1970.
(5) S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, 30, 1959, p. 548.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 420,
91400 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des relations d'épitaxie lors du dépôt électrochimique du fer à la surface de cristaux de cuivre.* Note (*) de

Mlle **Annick Genty** et M. **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des dépôts électrolytiques monocristallins de fer ont été obtenus sur des cristaux de cuivre. On a les relations suivantes : avec une face voisine de $(001)_{Cu}$: $(011)_{Fe} /\!/ (001)_{Cu}$ et $[11\bar{1}]_{Fe} /\!/ [\bar{1}10]_{Cu}$; avec une face $(011)_{Cu}$: $(211)_{Fe} /\!/ (011)_{Cu}$ et $[\bar{1}11]_{Fe} /\!/ [0\bar{1}1]_{Cu}$; et avec une face proche de $(111)_{Cu}$: $(101)_{Fe} /\!/ (111)_{Cu}$ et $[11\bar{1}]_{Fe} /\!/ [\bar{1}10]_{Cu}$. Dans tous les cas une direction dense du cuivre proche de la surface est recouverte par une direction dense du dépôt de fer.

Bien que, depuis les premiers travaux de Royer ([1]), l'épitaxie ait fait l'objet d'un très grand nombre de recherches [([2]) à ([8])], il semble que peu de travaux aient mis à profit les possibilités de dépôt électrolytique d'un métal étranger à la surface de cristaux uniques ([9]). Nous nous sommes donc intéressés à ce problème dans le cas du dépôt du fer à la surface de cristaux de cuivre. Il a été possible de réaliser une étude des variations d'orientation respective des réseaux cristallins, et de suivre celles-ci en fonction de l'orientation initiale de la surface du substrat. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Le métal utilisé dans nos essais était du cuivre ASARCO à 99,999 %. Des cristaux uniques sont préparés par la méthode de Bridgman et des plaquettes sont découpées, polies aux papiers abrasifs puis électrolytiquement dans le bain classique de polissage du cuivre.

Les échantillons sont ensuite placés à la cathode d'une cellule d'électrolyse dont l'anode est constituée par une lame de fer pur Matthey-Johnson. La solution utilisée pour le dépôt a la composition suivante : 140 g de $FeSO_4$, 7 H_2O, 125 g de Mg SO_4, 7 H_2O, 2 gouttes d'acide sulfurique concentré dans 500 cm^3 d'eau. En fait, ceci représente la composition de départ de la solution dont le pH est ajusté, au moment de l'emploi, à une valeur voisine de 3,5, par addition d'une solution diluée de soude. Dans ces conditions, une précipitation d'hydroxyde de fer se produit et la solution doit être filtrée. La densité de courant utilisée est voisine de 4,5 mA/cm^2, la température de l'ordre de 50°C et le temps de dépôt de 15 mn. Dans les conditions opératoires choisies, on ne constate pas de dégagement gazeux au cours du dépôt.

Les cristaux de cuivre sur lesquels a été effectué un dépôt de fer sont ensuite étudiés aux rayons X par la méthode de Laue en retour. Il a été possible d'obtenir par cette méthode deux diagrammes de taches superposés : l'un relatif au substrat, l'autre au dépôt qui se présente dans les conditions

choisies comme monocristallin ou pseudomonocristallin. La figure 1 correspond à la projection stéréographique de ces diagrammes dans le cas où la surface du substrat est à 6°30′ du plan (001) du cuivre. Les traits pleins représentent les zones relatives au cuivre et les traits discontinus les zones de dépôt du fer. Les indices des normales aux plans cristallographiques de ce dernier sont soulignés.

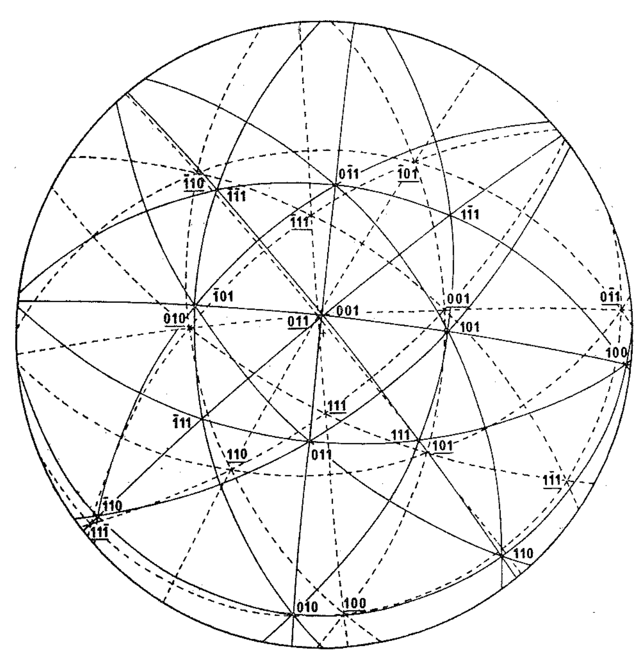


Fig. 1

On constate immédiatement que sur le plan (001) du cuivre vient se superposer le plan (011) du fer. (Ce dernier est un des plans denses du réseau cubique centré). De plus, la direction de plus grande densité en atomes de fer $[11\bar{1}]$ vient en coïncidence avec la direction de plus grande densité en atomes de cuivre $[\bar{1}10]$, contenue dans le plan (001) du cuivre voisin de la surface. Les relations d'épitaxie peuvent donc être résumées, dans ce cas, sous la forme

$$(011)_{Fe} /\!/ (001)_{Cu} \quad \text{et} \quad [11\bar{1}]_{Fe} /\!/ [\bar{1}10]_{Cu}.$$

La figure 2 est un schéma qui permet de représenter les positions relatives éventuelles des atomes de cuivre et de fer au contact des deux réseaux. Le parallélisme des directions $[11\bar{1}]$ du fer et $[\bar{1}10]$ du cuivre entraîne un écart de 19°28′ entre la deuxième direction de grande densité atomique [110] contenue dans le plan (001) du cuivre, et la direction $[1\bar{1}1]$ du fer.

Dans le cas de dépôts effectués sur des plans de cuivre en zone avec l'axe [100], nous constatons que, bien que les directions $[\bar{1}10]_{Cu}$ et $[110]_{Cu}$ soient toujours également inclinées par rapport à la surface, l'écart angulaire entre la direction $[\bar{1}10]$ du cuivre et la direction $[11\bar{1}]$ du fer est inférieur à celui qui existe entre la direction [110] du cuivre et la direction $[1\bar{1}1]$ du fer. Cependant, au fur et à mesure que la surface du substrat se

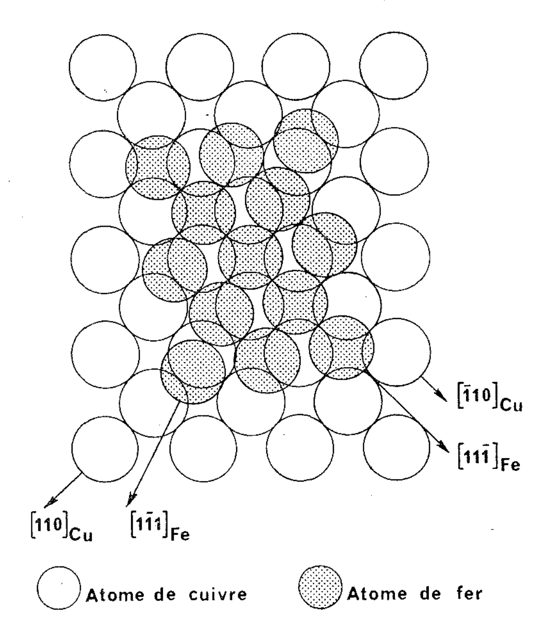


Fig. 2

rapproche du plan (011), nous observons que l'écart entre $[\bar{1}10]_{Cu}$ et $[11\bar{1}]_{Fe}$ augmente tandis que l'écart entre $[110]_{Cu}$ et $[1\bar{1}1]_{Fe}$ diminue.

Lorsque la surface du cuivre est un plan (011), c'est le plan (211) du fer qui tend à lui être parallèle. La direction $[\bar{1}11]$ du fer vient recouvrir la direction $[0\bar{1}1]$ du cuivre située dans la surface initiale. Les directions $[11\bar{1}]_{Fe}$ et $[1\bar{1}1]_{Fe}$ sont alors également éloignées des directions $[\bar{1}10]_{Cu}$ et $[110]_{Cu}$.

Les relations d'épitaxie peuvent se résumer sous la forme

$$(211)_{Fe} /\!/ (011)_{Cu} \quad \text{et} \quad [\bar{1}11]_{Fe} /\!/ [0\bar{1}1]_{Cu}.$$

Dans le cas où la surface du cuivre est comprise entre les plans (111) et (112) et à 7° du plan (111), on observe avec celui-ci une coïncidence du plan (101) du fer. La direction $[11\bar{1}]$ du fer vient se superposer à la

direction $[\bar{1}10]$ du cuivre contenue dans la surface initiale. Les relations d'épitaxie peuvent se résumer de la façon suivante :

$$(101)_{Fe} /\!/ (111)_{Cu} \quad \text{et} \quad [11\bar{1}]_{Fe} /\!/ [\bar{1}10]_{Cu}.$$

Il sera bien entendu nécessaire de préciser ultérieurement les relations d'épitaxie dans le cas où la surface libre du cuivre est exactement un plan (111). Il semble que l'on devrait alors observer en coexistence trois orientations différentes du réseau du fer, mais dès qu'on s'écarte légèrement du plan (111), une seule direction l'emporte comme dans le cas du plan (001).

L'ensemble de ces résultats, s'il révèle une tendance au recouvrement des plans denses dans les deux réseaux montre de façon encore plus nette, un recouvrement de directions denses, parallèles à la surface. Il semble bien que, dans le cas où il y a compétition, une seule des directions denses du métal initial, la plus proche de la surface, se trouve recouverte par une direction dense du dépôt.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) L. Royer, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 51, 1928, p. 7.

(2) A. Neuhaus, *Forstschr. Mineral.*, 29-30, 1950-1951, p. 136; *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 158.

(3) H. Seiffert dans le livre de Gomer et Smith, *Structure and properties of solid surfaces*, Chicago University Press, 1953.

(4) D. W. Pashley, *Advances in Physics*, 5, 1956, p. 173; *Recent Progress in Surface Science*, Academie Press, 1970, p. 23-69.

(5) J. Bénard, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 77, 1954, p. 1061; J. Bardolle, *L'oxydation des métaux*, sous la direction de J. Bénard, Gauthier-Villars, Paris, p. 134-151.

(6) J. C. Monier, *Thèse*, Paris, 1954.

(7) J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Science*, 11, n° 1, 1968, p. 124-142; M. Perdereau et J. Oudar *Ibid.*, 20, n° 1, 1970, p. 80-98; M. Kosteliz et J. Oudar, *Ibid.*, 27, n° 1, 1971, p. 176-190; B. Werlen-Ruze et J. Oudar, *J. Crystal Growth.*, 9, 1971, p. 47-59.

(8) N. A. Pangarov et S. D. Vitkova, *Electrochim. Acta*, 11, n° 12, 1966, p. 1719-1731; A. Damjanovic, T. H. V. Setty et J. O'.M. Bockris, *J. Electrochem Soc.*, U. S. A., 113, n° 5, 1966, p. 429-440; Froment et Maurin., *J. Micr. Fr.*, 7, n° 1, 1968, p. 39-50.

(9) W. Cochrane, *Proc. Phys. Soc.*, 48, 1936, p. 723.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences d'Orléans
et C. R. C. C. H. T. (C. N. R. S.),
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un trimolybdotungstate de lithium* $Li_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{10}$ $(0,1 \leq x \leq 0,8)$. Note (*) de MM. **Daniel Gloeikler**, **Jean-Pierre Motte** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Malgré l'inexistence du trimolybdate et du tritungstate de lithium, les auteurs mettent en évidence un trimolybdotungstate de lithium $Li_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{10}$ avec $0,1 \leq x \leq 0,8$. Deux formes allotropiques existent avec une transition à 564°C. L'étude de monocristaux montre que la variété basse température est triclinique, et l'autre monoclinique.

Dans le cadre d'une étude du système Li_2O-MoO_3-WO_3, nous décrivons ici les résultats obtenus pour la gamme de compositions correspondant à un rapport $MO_3/Li_2O = 3$ (M = Mo, W).

Précédemment, Hoermann avait annoncé l'existence de deux trimétallates : $Li_2M_3O_{10}$ (M = Mo ou W) [1]. Mais ce résultat, déjà ancien, est infirmé par les travaux récents de Sakka [2], Reau [3] et Parmentier et coll. [4], ce dernier, en particulier, combinant l'analyse thermique et l'étude radiocristallographique, alors que Hoermann n'utilisait que la première méthode.

Les compositions désirées sont préparées par action de Li_2O ou de Li_2CO_3 sur les mélanges des trioxydes de molybdène et de tungstène. Avec Li_2O on opère en tube scellé de silice sous une pression d'oxygène de 500 Torr, le produit étant isolé de la silice par un tube d'or. Avec Li_2CO_3 la réaction est conduite, en creuset de platine ou d'or, dans un courant d'oxygène sec. La température imposée est comprise entre 500 et 600°C.

Dans un assez large domaine de valeurs du rapport Mo/W, un nouveau composé est obtenu qui peut se formuler $Li_2(W_xMo_{1-x})_3O_{10}$ avec $0,1 \leq x \leq 0,8$. Il s'agit donc d'un trimétallate mixte, ou trimolybdotungstate de lithium, dérivant de deux composés virtuels. Pour d'autres valeurs de x, on obtient un mélange des phases voisines :

$$Li_2Mo_2O_7 + Li_2Mo_4O_{13} \quad \text{pour } x < 0,1 \quad \text{et} \quad Li_2W_2O_7 + Li_2W_5O_{16} \quad \text{pour } x > 0,8$$

(en fait ces polymétallates ne sont pas purs, mais plus ou moins substitués; ce sont des polymolybdotungstates dérivés des corps purs mentionnés) [5].

Deux variétés allotropiques sont obtenues : α en dessous de 564°C, β au-dessus. Toutes deux ont pu être préparées à l'état monocristallin. La variété α cristallise dans le système triclinique. Seules ses distances réticulaires et intensités aux rayons X sont donnés dans le tableau pour la valeur $x = 0,66$. La variété β appartient au système mono-clinique avec les paramètres suivants pour $x = 0,1$ (il s'agit d'une étude préliminaire) :

$$a = 9,68 \text{ Å}, \quad b = 7,58 \text{ Å}, \quad c = 10,03 \text{ Å}, \quad \beta = 94,0°.$$

Les distances réticulaires et intensités sont données dans le tableau :

TABLEAU

α, $Li_2(Mo_{0,33}W_{0,66})_3O_{10}$		β, $Li_2(Mo_{0,9}W_{0,1})_3O_{10}$			
d_{mes}	I_{mes}	d_{mes}	I_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$
7,32	70	10,06	20	10,00	0 0 1
5,10	10	4,97	15	5,00	0 0 2
4,63	50	4,87	30	4,83	2 0 0
4,44	10	3,61	30	3,60	$\bar{2}$ 0 2
3,63	60	3,47	40	3,52	1 2 0
3,53	100	3,36	50	3,37	2 0 2
3,44	5	3,29	95	3,30	1 2 1
3,295	50	3,23	40	3,22	$\bar{1}$ 0 3
3,22	50	2,87	10	2,86	1 1 3
3,15	15	2,84	20	2,84	$\bar{2}$ 0 3
2,73	20	2,81	65	2,80	$\bar{3}$ 0 2
2,68	20	2,43	10	2,44	1 3 0
2,61	30	2,40	30	2,40	$\bar{3}$ 0 3
2,58	30	2,36	15	2,36	1 3 1
2,566	5	2,34	20	2,34	$\bar{1}$ 1 4
2,52	40	2,29	30	2,29	$\bar{3}$ 1 3
2,46	5	2,26	20	2,25	0 3 2
2,42	10	2,13	50	2,12	4 0 2
2,40	10	1,85	100	1,85	4 2 2
2,30	25	1,82	20	1,82	3 3 2
2,23	20	1,80	30	1,80	$\bar{3}$ 2 4
2,02	50				
1,92	40				
1,91	40				

Lorsque x varie, de légères variations des distances réticulaires apparaissent dans α; n'ayant pas encore indexé cette phase nous n'avons pu calculer les variations de paramètres correspondantes.

Le point de fusion de la phase β varie également avec x : il augmente avec la teneur en tungstène ce qui est classique dans ce genre de composés (les tungstates sont généralement moins fusibles que les molybdates).

Enfin, il est intéressant de souligner deux particularités de la phase obtenue. Premièrement, elle constitue un exemple de miscibilité de composés oxygénés du molybdène et du tungstate hexavalent; on sait que les trioxydes sont considérés comme très peu miscibles ([6]), de même que les bronzes ([7]), mais ici le lithium tend à augmenter le caractère ionique des liaisons donc à diminuer les différences dues au caractère plus covalent des oxydes de molybdène. Deuxièmement l'existence d'une phase, de composition largement étendue, dérivant de deux composés virtuels, est rare; on peut cependant noter le même phénomène avec les composés $(Mo_xW_{1-x})_nO_{3n-1}$ pour les valeurs de $n = 12$ et 14 ([8]); l'explication peut être recherchée dans la stabilisation d'un métallate par l'autre par suite de deux instabilités dues à des causes opposées; il pourrait s'agir

ici de distorsions de sens contraires, car on sait que dans les polymolybdates on a généralement des chaînes de polyèdres MoO_n très déformés [9] et que, selon Magneli [10], la déformation des polyèdres MO_6 des composés molybdène-oxygène et tungstène-oxygène est constamment antiparallèle.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) F. Hoermann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 177, 1929, p. 145.
(2) S. Sakka, *Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 46, 1968, p. 6.
(3) J. M. Reau, *Thèse*, Bordeaux, 1970.
(4) M. Parmentier, J. M. Reau, C. Föuassier et C. Gleitzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 1743.
(5) D. Gloeikler, C. Gleitzer et J. Aubry (à paraître).
(6) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 3, 1949. p. 88.
(7) D. Gloeikler, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Nancy, 1972.
(8) A. Magneli et coll., *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1382.
(9) M. Seleborg, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 2195-2201.
(10) A. Magneli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 330.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude du sulfate acide de vanadium trivalent :* HV $(SO_4)_2$, 4 H_2O. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gérard Laplace**, transmise par M. Georges Champetier.

Le sulfate acide $HV^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O cristallise à partir d'une solution sulfurique de vanadium trivalent. Sa déshydratation conduit à HV $(SO_4)_2$, 2 H_2O. A plus haute température, cet hydrate fournit (H_3O) V $(SO_4)_2$ du type alun anhydre, qui se dégrade vers 230°C, en sulfate anhydre $V_2(SO_4)_3$.

A la suite de nos travaux sur les sulfates doubles de vanadium III et d'ammonium [1] nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'évolution thermique du sulfate acide de vanadium trivalent. L'action de l'acide sulfurique sur les solutions de vanadium III conduit à des sels acides du type $V_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, nH_2O, la valeur de n variant suivant les auteurs de 0 à 12 [[2], [3]]. Les solides obtenus n'ont d'ailleurs jamais été bien identifiés, ni étudiés.

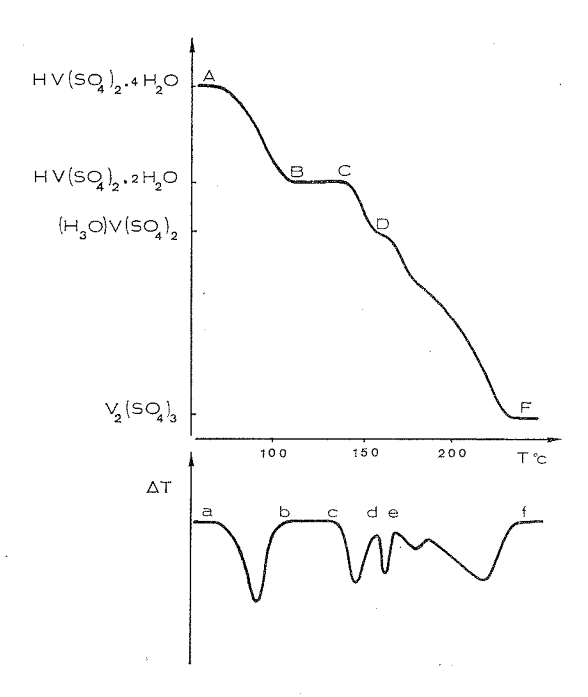
La concentration de la solution obtenue après réduction électrolytique d'une solution sulfurique de sulfate de vanadyle entraîne la cristallisation d'un composé vert clair de formule $V_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, 8 H_2O ou HV $(SO_4)_2$, 4 H_2O. Son spectre de diffraction des rayons X (tableau I) permet de le caractériser et de le situer dans la série $HM^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O.

TABLEAU I

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
9,138	F	2,270	mF	1,569	f
5,166	f	2,201	mf	1,563	f
4,849	mf	2,183	f	1,550	F
4,716	F	2,138	ff	1,524	mF
4,267	f	2,126	mf	1,501	mF
4,170	mf	2,096	f	1,485	mf
4,020	mF	2,082	mF	1,457	mf
3,525	F	2,037	mf	1,442	mf
3,309	mF	2,006	mF	1,428	mf
3,263	mF	1,781	mF	1,414	mf
3,092	F	1,769	mf	1,496	mF
2,761	mf	1,729	mf	1,387	mf
2,641	mF	1,695	mF	1,371	mf
2,573	mF	1,686	f	1,348	mf
2,484	f	1,677	f	1,343	mf
2,414	mF	1,648	f	1,333	mF
2,333	mF	1,624	mf		
2,308	f	1,591	mf		

Chauffé sous oxygène humide, ce sel donne, à 230°C, le sulfate de vanadium III rhomboédrique, comme le montrent les courbes d'A. T. G. et d'A. T. D. tracées respectivement pour des programmes de chauffe de 30 et 100°C/h (*voir* figure).

La décomposition thermique s'effectue en fait en plusieurs étapes caractérisées par les paliers de masse BC et D. Le composé du palier BC est le sulfate acide $V_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $4\,H_2O$ ou $HV(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ non encore signalé (spectre X, tableau II).



La poudre verte isolée en D à 160°C correspond au sel acide $V_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $2\,H_2O$ ou $HV(SO_4)_2$, H_2O. Son étude radiocristallographique le place dans la famille des aluns anhydres du type $A^IB^{III}(SO_4)_2$ avec en particulier $A = NH_4$ et $B = V$ (1).

Cette analogie nous fait penser qu'il est plus logique d'écrire ce sulfate sous la forme $(H_3O)\,V\,(SO_4)_2$. Les paramètres sont :

$$a_r = 8,264 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad \alpha = 33°30' \pm 0,05'$$

pour la maille rhomboédrique, et

$$a_h = 4,764 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad c_h = 23,38 \pm 0,02\ \text{Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante.

$(H_3O)\,V\,(SO_4)_2$ se dégrade ensuite brutalement (pic *de*) en sulfate de vanadium III anhydre et en un mélange d'eau et d'acide sulfurique, comme le prouve le spectre X du produit existant en *e* au cours de l'A. T. D. L'acide et l'eau s'évaporent entre 170 et 230° (pic *ef*), le départ plus facile de l'eau expliquant sans doute le point d'inflexion.

TABLEAU II

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7,01	mF	3,18	mf	2,10	f
5,46	mf	3,02	mf	1,80	mF
4,88	FF	2,81	mF	1,79	mf
4,73	f	2,78	mF	1,76	mf
4,48	F	2,69	mf	1,72	mf
4,00	mF	2,59	f	1,66	mf
3,70	mF	2,52	f	1,61	mf
3,64	mf	2,45	FF	1,57	mF
3,49	FF	2,35	f	1,34	mf
3,44	mF	2,28	mf	1,33	mf
3,32	mF	2,24	mf		
3,26	mF	2,22	f		

La diffraction des rayons X, à l'aide d'une chambre à régulation de température, confirme le mécanisme de l'évolution thermique de $HV(SO_4)_2, 4H_2O$ sous atmosphère humide :

$$HV(SO_4)_2, 4H_2O \xrightarrow{110^\circ C} HV(SO_4)_2, 2H_2O \xrightarrow{160^\circ C} (H_3O)V(SO_4)_2 \xrightarrow{230^\circ C} V_2(SO_4)_3.$$

Par contre, sous oxygène sec, $V_2(SO_4)_3$ est obtenu directement à partir de $HV(SO_4)_2, 2H_2O$.

Ces observations, différentes suivant l'humidité de l'atmosphère ambiante, jointes aux remarques suivantes :

— réversibilité de la réaction $HV(SO_4)_2, 4H_2O \rightleftharpoons HV(SO_4)_2, 2H_2O$ sous oxygène humide;

— irréversibilité de la dégradation $HV(SO_4)_2, 2H_2O \rightarrow (H_3O)V(SO_4)_2$ quelle que soit la pression partielle de vapeur d'eau,

nous permettent de penser, d'une part que $HV(SO_4)_2, 4H_2O$ et $HV(SO_4)_2, 2H_2O$ appartiennent à la même filiation d'hydrates et, d'autre part, qu'il ne faut pas les écrire sous la forme $(H_3O)V(SO_4)_2$, (3 ou 1) H_2O.

L'étude des spectres infrarouges de ces composés apportera sans doute plus de précisions sur leur formulation.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) J. TUDO et G. LAPLACE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3922.
(2) MEYER et MARKOWICZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 157, 1926, p. 211.
(3) STAHLER et WIRTHWEIN, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 3978.

Institut Universitaire de Technologie,
80000 *Amiens*
et
Laboratoire de Chimie appliquée de l'U. E. R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un anion binucléaire dans un complexe carbonato de chrome* (II). *Structure atomique du complexe.* Note (*) de M. **Ramdane Ouahes**, Mme **Yamouna Maouche**, Mlle **Marie-Claire Perucaud** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Introduction. — Nous avons préparé récemment [(1), (2)] une série de complexes carbonato de chrome (II) et en particulier le sel de magnésium de « formule » : $CrCO_3$, $MgCO_3$, 3 H_2O.

Obtenu à l'état de monocristaux, ce composé a la propriété remarquable d'être indéfiniment stable à l'air. Une étude physicochimique [(2), (3), (4)]

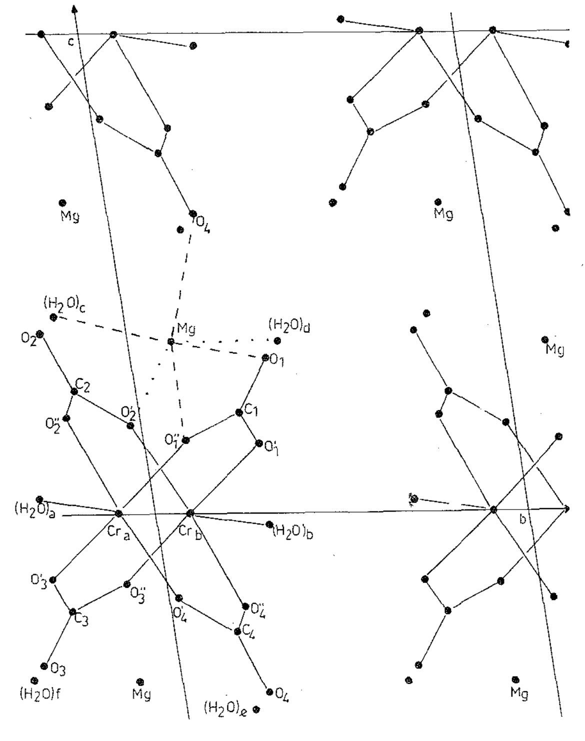


Fig. 1 *a*

a permis de prévoir l'existence d'un ion complexe : $|Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2|^{4-}$ de structure binucléaire voisine de celle de l'acétate de chrome (II) (5). Dans le but de vérifier cette hypothèse et de connaître plus précisément l'architecture qui, contrairement à celle de l'acétate, protège efficacement le chrome (II) de toute oxydation, nous avons entrepris une étude radiocristallographique du sel de magnésium de ce complexe.

Dans la présente Note nous rapportons la méthode utilisée et les résultats obtenus, ainsi qu'une première interprétation de ces résultats.

Partie expérimentale. — La densité est déterminée par picnométrie

densité mesurée : $d_m = 2{,}03$;

densité calculée : $d_c = 2{,}11$.

Les paramètres de la maille élémentaire ont été obtenus à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg et affinés à l'aide de dia-

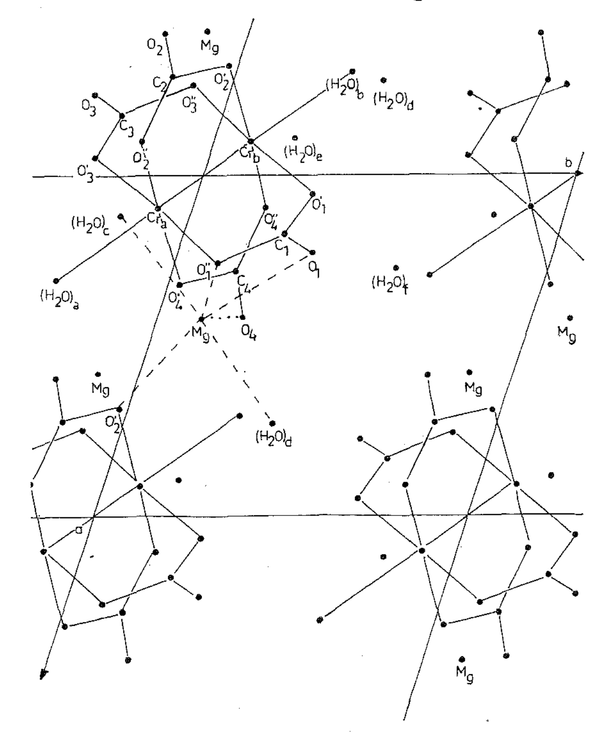


Fig. 1 *b*

grammes de poudre (3). La maille contient 2 unités formulaires; le groupe spatial est $P\bar{1}$.

Paramètres :

$$a = 6{,}805 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad b = 7{,}030 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad c = 9{,}024 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$

$$\alpha = 99 \pm 1^\circ, \quad \beta = 75 \pm 1^\circ, \quad \gamma = 109 \pm 1^\circ.$$

Les intensités diffractées ont été mesurées à partir de films de Weissenberg à l'aide d'un microdensitomètre. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination et affinement de la structure. — Nous avons déterminé la position de l'atome de chrome à l'aide de sections de Patterson; un premier affinement effectué avec cette position conduit à un facteur

de reliabilité R de 0,32 en deux cycles. A l'aide de cette position, nous avons calculé des sections de Fourier; dans ce calcul nous avons affecté aux facteurs de structure observés F_{obs} le signe des facteurs de structure calculés F_{calc} si $F_{calc} \geqq 1/3\ F_{ob}$. Dix atomes sont apparus, à savoir les atomes de magnésium, ceux de deux groupements CO_3 et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau liée à l'atome de chrome. Les deux atomes d'oxygène manquants ont été placés à l'aide de sections de séries diffé-

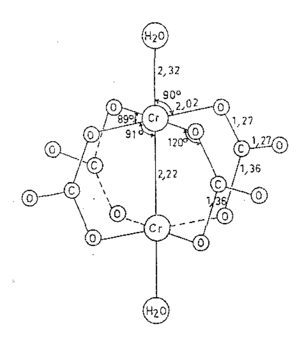


Fig. 2. — Ion complexe.

rences. Nous avons effectué un affinement structural sur l'ensemble des $F_{obs}(h\ k\ l)$ en affectant à chaque atome un facteur de température individuel isotrope; le facteur R s'est abaissé à 0,11 en 3 cycles.

Le tableau décrit les paramètres atomiques.

TABLEAU

Atomes	*x*	*y*	*z*	Facteur de température
Cr (*b*)	—0,0973	0,0979	—0,0042	0,2301
Mg	0,4209	0,1134	0,3538	1,6483
(H_2O) (*b*)	—0,2945	0,3014	—0,0273	4,4785
(H_2O) (*c*)	0,1191	—0,1846	0,4127	1,5078
(H_2O) (*d*)	—0,2721	0,3980	0,3579	1,7518
O_1	0,2328	0,3626	0,3219	2,7085
O'_1	0,0556	0,3099	0,1384	0,6127
O''_1	0,2597	0,1118	0,1476	1,2332
O_2	—0,4136	—0,2294	0,3784	1,6350
O'_2	—0,3189	—0,0246	0,1812	0,4698
O''_2	—0,1027	—0,2003	0,2001	2,2796
C_1	0,1774	0,2668	0,2044	0,7509
C_2	—0,2812	—0,1657	0,2516	1,7454

La figure 1 représente la projection de la molécule sur le plan (001) et sur le plan (100). La figure 2 représente la géométrie de l'ion binucléaire.

Le programme d'affinement utilisé est celui de Busing et Lévy; l'ensemble des calculs a été effectué au C. I. R. C. E. (Orsay, France) sur ordinateur 370 « IBM » 165.

CONCLUSION. — Notre hypothèse de départ s'est révélée exacte. La formule du sel peut être écrite

$$Mg_2 [Cr_2 (CO_3)_4 (H_2O)_2], 4 H_2O$$

et le sel doit s'appeler suivant la nomenclature de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée : tétra-μ-carbonato-bis aquachromate (II) de magnésium, hydraté.

Notons d'abord que c'est, à notre connaissance, la première mise en évidence radiocristallographique d'un complexe binucléaire où CO_3 joue le rôle de groupe de liaison. La seule hypothèse relative à l'existence d'un pont CO_3 concerne le composé $|(NH_3)_5 CoCO_3Co (NH_3)_5| (SO_4)_2$, $4 H_2O$. Elle a été émise par Kranig [6] à partir d'expériences de chimie analytique, et interprétée par Sahini et Damaschin [7] grâce à des résultats de spectroscopie infrarouge. Nous discuterons cette hypothèse dans un travail ultérieur [8].

Le chrome est dans un environnement octaédrique déformé. Il en est de même de l'ion Mg^{2+}. La structure confère à Cr (II) une grande stabilité, comportement exceptionnel de cet état d'oxydation du chrome. Cela est vraisemblablement lié à l'ensemble de l'architecture et non pas seulement à l'anion complexe [8].

(*) Séance du 18 Décembre 1972.

(1) R. OUAHES, *Thèse*, Alger, 1970.
(2) R. OUAHES, J. AMIEL et H. SUQUET, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 789.
(3) R. OUAHES, H. PEZERAT et J. GAYOSO, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 849.
(4) R. OUAHES, B. DEVALLEZ et J. AMIEL, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 855.
(5) J. N. VAN NIEKERK, F. R. L. SCHOENING et J. F. DE WET, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 501.
(6) J. KRANIG, *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 87.
(7) V. E. SAHINI et M. DAMASCHIN, *Rev. Chim. Acad. Rép. Populaire Roumaine*, 8, nº 2, 1953, p. 193.
(8) R. OUAHES et Y. MAOUCHE (à paraître).

R. O. et Mme Y. M. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie;

M.-Cl. P. et P. H. :
Laboratoire
de Minéralogie-Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique des transformations allotropiques directe et inverse du nitrate d'ammonium.* Note (*) de M. **Henri Mauras**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que les transformations allotropiques directes et inverses des sels cristallins énantiotropes s'effectuaient avec un certain décalage de température, et nous avons donné comme explication de ce décalage celle qui a été formulée par les auteurs de travaux similaires sur la transformation allotropique du fer, de l'uranium et du plutonium ([2]), à savoir, la contrainte interne qui

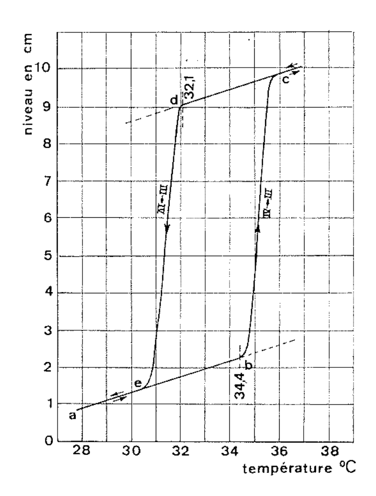


Fig. 1

s'exerce sur la forme β qui prend naissance avec augmentation de volume dans l'édifice cristallin de la forme α relativement indéformable.

Les cinétiques mêmes des transformations directe et inverse sont dissemblables, ce qui résulte de la présente étude sur le nitrate d'ammonium.

Les températures de transition de ce composé n'ont été déterminées qu'en période de refroidissement du système. Celles-ci sont les suivantes ([3]) :

$$NH_4NO_{3(I)} \xrightarrow{125,2°C} NN_4NO_{3(II)} \xrightarrow{84,2°C} NH_4NO_{3(III)} \xrightarrow{32,1°C} NH_4NO_{3(IV)} \xrightarrow{-18°C} NH_4NO_{3(V)}$$

Nous avons plus particulièrement étudié la transformation (IV) → (III) et son inverse (III) → (IV).

A cet effet, nous avons construit un dilatomètre, sorte de gros thermomètre dont le bulbe contient le sel cristallin noyé dans du cyclohexane. On enregistre, en fonction de la température, sur un enregistreur X-Y, la variation de niveau de ce liquide dans le tube calibré du dilatomètre

au moyen d'un suiveur de niveau optique. La température du thermostat dans lequel est plongé le dilatomètre est programmée de façon à élever puis à abaisser très lentement cette dernière (0,05 à 0,06°C/mn). Le cycle complet de la transformation est représenté sur la figure 1.

La portion de droite *a-b* correspond à la dilatation thermique du cyclohexane et des cristaux IV. La transformation IV → III débute à 34,4°C et se poursuit jusqu'en *c*. Au refroidissement, la courbe ne se superpose pas avec celle du chauffage : On observe une sorte d'hystérésis qui se traduit par la présence d'une portion de droite *cd* pratiquement parallèle à *ab* et qui correspond à la contraction du cyclohexane et des cristaux III. La transformation inverse III → IV débute lorsque la température de 32,1°C est atteinte et se poursuit jusqu'en *e* où le niveau du liquide dans le tube rejoint sa hauteur primitive. La température de transformation est donc décalée de 2,3°C.

TABLEAU I

Vitesse de la transformation $NH_4NO_{3(IV)} \rightarrow NH_4NO_{3(III)}$ *en fonction de la fraction x transformée.*

x	34,45°C	35,2°C	35,4°C	36,5°C
0,05	0,020	0,035	0,038	0,052
0,1	0,026	0,048	0,051	0,072
0,2	0,033	0,060	0,065	0,095
0,3	0,039	0,064	0,070	0,107
0,4	0,042	0,062	0,068	0,112
0,5	0,041	0,058	0,063	0,111
0,6	0,038	0,052	0,056	0,098
0,7	0,033	0,044	0,048	0,078
0,8	0,027	0,036	0,039	0,056
0,9	0,016	0,022	0,023	0,031
0,95	0,010	0,013	0,014	0,018

TABLEAU II

Vitesse de la transformation $NH_4NO_{3(III)} \rightarrow NH_4NO_{3(IV)}$ *en fonction de la fraction x transformée*

x	30°C	30,2°C	30,75°C	31,1°C	31,4°C	31,5°C
0,1	0,152	0,141	0,100	0,064	0,036	0,029
0,2	0,127	0,119	0,082	0,050	0,032	0,026
0,3	0,106	0,097	0,066	0,041	0,028	0,024
0,4	0,087	0,078	0,054	0,034	0,024	0,021
0,5	0,069	0,064	0,043	0,028	0,020	0,018
0,6	0,055	0,051	0,034	0,023	0,017	0,015
0,7	0,043	0,040	0,027	0,018	0,013	0,012
0,8	0,032	0,030	0,020	0,014	0,010	0,009
0,9	0,022	0,020	0,014	0,010	0,0065	0,006

Nous avons alors déterminé la vitesse de transformation isotherme en enregistrant la variation de niveau du liquide en fonction du temps; Les valeurs obtenues sont représentées dans les tableaux I et II.

Les vitesses sont exprimées en fraction du sel transformé par minute.

La vitesse passe par un maximum pour la transformation directe IV → III au voisinage de 40 % de la fraction transformée, tandis que cette vitesse est déjà maximale dès le début de la transformation inverse III → IV. Les transformations n'obéissent donc pas à des lois identiques.

Pour mieux comprendre le phénomène nous avons tracé les courbes des vitesses à différentes températures pour chaque même fraction transformée (*fig.* 2).

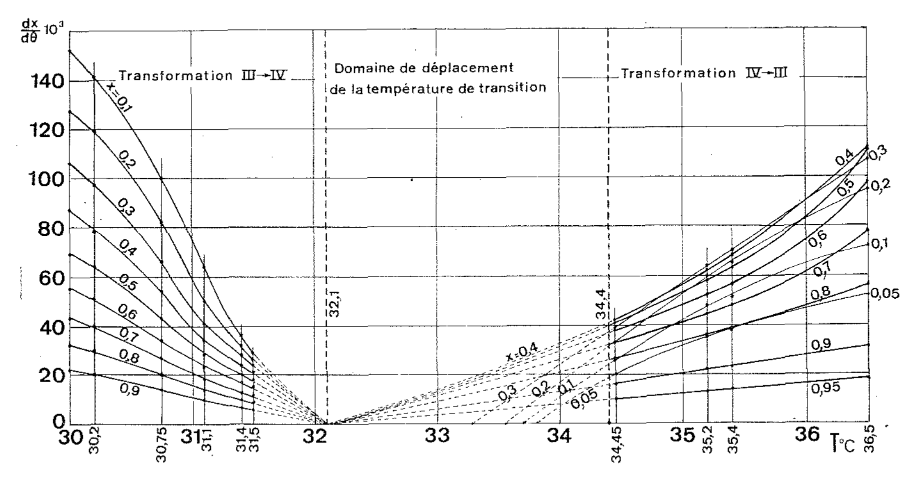


Fig. 2

Les températures sont portées en abscisses et les vitesses en ordonnées. On obtient deux faisceaux de courbes dissemblables.

Pour $t < 32{,}1^{\circ}\mathrm{C}$ (transformation inverse) le faisceau converge vers la température de 32,1°C, température de transformation au refroidissement.

Par contre, le faisceau de courbes correspondant à la transformation directe ($t > 34{,}4^{\circ}\mathrm{C}$) est très tourmenté : les courbes relatives aux mêmes fractions transformées se croisent puisque la vitesse croît, passe par un maximum et décroît ensuite. Pour les taux de transformation inférieurs à $x = 0{,}4$ les courbes extrapolées coupent l'axe des températures à des valeurs se rapprochant d'autant plus de 34,4°C que la fraction transformée est faible.

Pour $x = 0$ on tomberait sur 34,4°C, température de *commencement de transformation.*

Pour $x \geqq 0{,}4$ les courbes convergent vers la température de 32,1°C. Ainsi tout se passe comme si les premières fractions transformées étaient soumises à une contrainte de la part de la phase IV, stable à la température ambiante, laquelle enserrerait comme dans un corset les premiers

cristaux de la phase III qui se développent en occupant un volume plus important. Au fur et à mesure que le taux de transformation croît la contrainte se relacherait par suite d'un éclatement partiel du réseau cristallin laissant les cristaux de la phase III se former librement dès que le taux de transformation est voisin de 40 %. L'expérience démontre en effet un tel éclatement des cristaux primitifs, lesquels deviennent de plus en plus petits au fur et à mesure que croît le nombre de cycles de transformations auxquels on les soumet.

Conclusion. — La forme des courbes expérimentales analysées du point de vue de la cinétique de la transformation montre que le déplacement de température n'est pas dû à un retard, mais est imputable à des contraintes internes importantes qui se développent lors de la formation de la phase la moins dense pour s'annuler ensuite lorsqu'un certain taux de transformation est atteint.

Toute tentative d'interprétation théorique se heurterait et serait mise en échec par le manque de données concernant les systèmes étudiés notamment l'ignorance des coefficients d'élasticité des cristaux sous leurs différentes formes allotropiques.

Le problème est d'autant plus difficile à résoudre que la forme même de l'interface entre phases est extrêmement tourmenté et en évolution permanente au cours de la transformation.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) H. Mauras, *Comptes rendus*, 262, série C, 1971, p. 973.
(2) P. Lehr, *Thèse*, 1958, Rapport C. E. A. nº 800,50. et B. Spriet, *J. Nucl. Mat.*, 13, nº 1, 1964.
(3) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*.

Laboratoire de Chimie physique
et Électrochimie,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocyclisation alkylante par photolyse de sulfures éthyléniques.* Note (*) de MM. Jean-Marie Surzur, Gérard Bastien, Michel-Pierre Crozet et Claude Dupuy, présentée par M. Henri Normant.

La photolyse des sulfures R'—CH=CH—CH$_2$—CH$_2$—(CH$_2$)$_n$—S—R où $n = 0, 1, 2$; R' = H, CH$_3$ et R = allyle, benzyle conduit par rupture homolytique de la liaison C—S à la formation d'hétérocycles soufrés, alkylés ou non en β du soufre par le groupement R. Lorsque R = phényle, les sulfures

$$C_6H_5S—CH_2—(CH_2)_n—CH_2—CH=CH_2 \quad (n = 1, 2)$$

soumis à la même réaction conduisent aux radicaux carbonés éthyléniques qui peuvent se cycliser intramoléculairement ($n = 2$)

L'importance de la méthionine dans la méthylation biologique est bien connue ([1]). Cependant il n'existe à notre connaissance que peu d'exemples d'utilisation de sulfures comme réactifs d'alkylation en chimie organique préparative ([2]). La photolyse des sulfures R'S—R, qui conduit par rupture homolytique de la liaison C—S au radical thiyle R'S$^\cdot$ et au radical R$^\cdot$ ([3]), est une réaction d'autant plus facile que le radical R$^\cdot$ est plus stabilisé par conjugaison (benzylique ou allylique) ([4]). Pourtant il ne semble pas que cette réaction ait été utilisée comme moyen de fixation d'un groupement R$^\cdot$ sur un groupement fonctionnel tel qu'une double liaison éthylénique.

Afin de tester cette possibilité, nous avons dans un premier temps étudié la photolyse de sulfures **1**, R'—CH=CH—CH$_2$—CH$_2$—(CH$_2$)$_n$—S—R où R' = H, CH$_3$; $n = 0, 1, 2$; R = benzyle, allyle. L'autre intérêt de cette étude était d'apporter une voie complémentaire à la synthèse d'hétérocycles sulfurés obtenus par photolyse des thiols éthyléniques correspondants **1** (R = H) ([5]). Si les thiols éthyléniques **1** (R = H) sont de bons précurseurs des systèmes thiacyclaniques, leur obtention et surtout leur conservation sont parfois malaisées. Par contre les divers sulfures **1** (R = alkyle) ont une bonne stabilité et peuvent être préparés aisément par réaction du thiol RSH sur le bromure

$$R'—CH=CH—CH_2—CH_2—(CH_2)_n—Br$$

en milieu alcalin ([6]).

Les produits obtenus par photolyse des sulfures éthyléniques **1** sont décrits dans le schéma 1 :

Les produits **3** et **4** ont été identifiés par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles d'échantillons préparés par d'autres voies. Les composés **2**, **5** et **6** ont été identifiés par analyse spectrale (Infrarouge, RMN, SM) des produits distillés et purifiés par chromatographie de partage gaz-liquide. Les principaux résultats sont consignés dans le tableau I, les rendements globaux indiqués, sont calculés sur le distillat par rapport au sulfure et les proportions des cycles mesurées par C. P. V. du distillat.

TABLEAU I

n	R	R′	Lampe (*)	Temps (h)	Rdt global (%)	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
0.....	$CH_2=CHCH_2$	H	A	70	83	59	Traces	–	22	–	19
1.....	$CH_2=CHCH_2$	H	A	8 (**)	50	0	Traces	5	41	–	54
	$CH_2=CHCH_2$	CH_3	B	70	66	40	–	11	19	19	11
	$C_6H_5CH_2$	H	A	24	88	30	20	8	32	–	10
2.....	$CH_2=CHCH_2$	H	B	24	33	78	Traces	14	2	6	–
	$C_6H_5CH_2$	H	A	24 (**)	40	0	31	60	3	6	–

(*) Lampe plongeant dans la solution du sulfure dans le pentane.

A : Lampe ultraviolette, basse pression mercure « Hanau » TNN 15/32, solution maintenue à 36°C.

B : Lampe ultraviolette, haute pression mercure « Hanau » Q 150, solution maintenue à 25°C.

(**) En utilisant deux lampes plongeantes A.

Sur la base de ces résultats expérimentaux, un mécanisme débutant par la coupure homolytique de la liaison C—S pour conduire au radical thiyle et à un radical R· benzylique ou allylique semble pouvoir être retenu. En effet, un tel mécanisme s'accorde avec les résultats de la littérature examinés précédemment [(3), (4)], ainsi qu'avec la formation de dibenzyle **2** et avec l'obtention des hétérocycles saturés **3** et **4** (5a). Nous avons représenté ces hypothèses dans le schéma 2 :

Cependant, ce mécanisme ne rend pas compte des différences de vitesse de photolyse entre les composés $n = 1$ d'une part et $n = 0,2$ d'autre part. Il n'est pas impossible, entre autres possibilités, qu'un mécanisme concerté puisse également intervenir dans le cas où $n = 1$.

Nous avons également soumis à la photolyse les sulfures

$$C_6H_5S—CH_2—(CH_2)_n—CH_2—CH=CH_2 \quad (n = 1, 2).$$

Ceux-ci ont conduit aux produits représentés par le schéma 3 avec les rendements indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

	Lampe	Temps (h)	**7** (%)	**8** (%)	**9** (%)	**10** (%)	Polymères
$n = 1$.......	« Hanau » Q 81	140	33	Traces	–	–	60
$n = 2$.......	« Hanau » Q 150	48	20	20	17	26	10

On peut là encore rendre compte de l'obtention de ces produits par une réaction initiale de coupure homolytique formant cette fois le radical phénylthiyle et un radical carboné éthylénique. Le radical PhS˙ peut conduire au thiophénol **8** par arrachement d'hydrogène. Le radical carboné pentène-4 yle-1 ($n = 1$) ne conduit à aucun produit d'addition intramoléculaire en accord avec les résultats antérieurs [7]. Par contre le radical hexène-5 yle-1 ($n = 2$) conduit à un pourcentage important du composé cyclique **10** [8]. Nous n'avons pas effectué d'étude systématique d'amé-

lioration du rendement de cette réaction qui peut donc être considérée comme une voie d'accès commode aux radicaux carbonés.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. H. LAW, *Accounts of Chemical Research*, 4, n° 6, 1971, p. 199 et réf. citées.

(2) C. CHUIT et H. FELKIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1412.

(3) (*a*) A. SCHÖNBERG, A. K. FATEEN et S. M. A. R. OMRAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1224; (*b*) W. E. HAINES, G. L. CLARK et J. S. BALL, *Ibid.*, 78, 1956, p. 5213.

(4) (*a*) E. J. COREY et E. BLOCK, *J. Org. Chem.*, 23, 1969, p. 1437; (*b*) A. PADWA et R. GRUBER, *Ibid.*, 35, 1970, p. 1781; (*c*) R. E. KOHRMAN et G. A. BERCHTOLD, *Ibid.*, 36, 1971, p. 3971.

(5) (*a*) J.-M. SURZUR, M. P. CROZET et C. DUPUY, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2025 et réf. citées; (*b*) V. I. DRONOV, V. P. KRIVONOGOV et V. S. NIKITINA, *Khim. Geterotsikl Soedin.*, 1970, p. 335; *Chem. Abstr.*, 73, 1970, p. 66363 *j*; (*c*) V. I. DRONOV et V. P. KRIVONOGOV, *Khim. Geterotsikl Soedin.*, 1970, p. 1185 et 1614; *Chem. Abstr.*, 74, 1971, p. 87725 *q* et 53430 *z*.

(6) D. T. MC ALLAN, T. V. CULLUM, R. A. DEAN et F. A. FIDLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3627.

(7) R. F. GARDWOOD, C. J. SCOTT et B. C. L. WEEDON, *Chem. Comm.*, 1965, p. 14.

(8) C. WALLING et A. CIOFFARI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6059 et réf. citées.

Laboratoire de Chimie organique B,
associé au C. N. R. S. n° 126,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13013 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse directe d'acides β-cétoniques et des dérivés carbonylés correspondants.* Note (*) de M. **Benjamin Angelo** ([1]) présentée par M. Henri Normant.

Outre les diverses applications déjà publiées des dianions du type

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$$

obtenus aisément par l'intermédiaire d'anions radicaux « hydrocarbures aromatiques-métaux alcalins », nous avons mis au point une méthode facile de préparation de dérivés carbonylés *via* les acides β-cétoniques correspondants. Ces derniers obtenus à l'état pur sont suffisamment stables pour permettre d'établir correctement leurs constantes physiques. Ils ne sont connus le plus souvent que sous forme d'esters, vu leur grande instabilité. La décarboxylation thermique des acides β-cétoniques, conduit régulièrement aux dérivés carbonylés correspondants avec des rendements quantitatifs.

La condensation des dianons du type

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$$

($R = R' = H$ ou $R = H$, $R' = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, ..., C_7H_{15}, ..., C_6H_5, etc.)

avec différents systèmes fonctionnels, nous a permis la mise au point des synthèses variées [([2]) à ([5])]. Nous avons ainsi élaboré des modes opératoires simples pour la préparation d'acides β-hydroxylés, des diacides variés, des δ-lactones dont la lactone mévalonique est un précurseur important dans la biosynthèse des stéroïdes.

D'une remarquable stabilité dans le milieu où ils sont préparés, ils autorisent l'intervention des températures relativement élevées, nécessaires parfois vis-à-vis des composés peu réactifs.

En effet, ils sont stabilisés par hyperconjugaison et par mésomérie, entre les trois formes suivantes :

$$\overset{\ominus}{C}H_2-C\begin{matrix}\nearrow \overline{O}| \\ \searrow \underline{\overline{O}}|^{\ominus}\end{matrix} \leftrightarrow |\overset{\ominus}{C}H_2-C\begin{matrix}\nearrow \overline{O}|^{\ominus} \\ \searrow \underline{O}|\end{matrix} \leftrightarrow CH_2=C\begin{matrix}\nearrow \overline{O}|^{\ominus} \\ \searrow \underline{\overline{O}}|^{\ominus}\end{matrix}$$

Dans le cas de l'acide acétique, l'hyperconjugaison des protons avec la fonction carboxylique est très intense. Elle est fonction du nombre d'hydrogènes disponibles. L'hyperconjugaison décroît, lorsque le nombre des protons diminue ([6]). De ce fait, le dianion de l'acide acétique

$$\overset{\ominus}{C}H_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^{\ominus}\end{matrix}$$

est d'une stabilité remarquable. Cette stabilité confère aux dianions une grande souplesse, et rend leur emploi très aisé dans des domaines variés.

Nous avons mis au point une synthèse simple et rapide des composés carbonylés suivant le schéma :

$$\underset{\text{(I)}}{\mathrm{RR'CH{-}C({=}O){-}OH}} \xrightarrow[\text{THF}]{2\,(\text{Naph.}^{\cdot-}\,\text{Li}^{\oplus})} \underset{\substack{\text{(II)}\\ \text{Dianion stable}}}{\mathrm{RR'C^{\ominus}{-}C({=}O){-}O^{\ominus}}}$$

$$\text{(II)} + \underset{\text{(III)}}{\mathrm{R''{-}C({=}O){-}OR'''}} \rightarrow \underset{\substack{\text{(IV)}\\ \text{carboxylate}\\ \beta\text{-cétonique stable}}}{\mathrm{R''{-}C({=}O){-}C(R)(R'){-}C({=}O){-}O^{\ominus}}}$$

$$\text{(IV)} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\substack{\text{(V)}\\ \text{Acide } \beta\text{-cétonique}}}{\mathrm{R''{-}C({=}O){-}C(R)(R'){-}C({=}O){-}OH}} \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} \underset{\substack{\text{(VI)}\\ \text{cétone (ou aldéhyde}\\ \text{pour R''=H)}}}{\mathrm{R''{-}C({=}O){-}CH(R'){-}R}}$$

On peut varier les dianions, c'est-à-dire les acides dont ils sont issus, ainsi que les esters.

L'acide acétique et ses homologues, se prêtent particulièrement bien à cette synthèse.

Le diisopropylamidure de lithium et l'isopropylcyclohexylamidure de lithium ont été signalés dernièrement pour l'obtention de quelques dianions. Les auteurs ne signalent pas toutefois, le dianon de l'acide acétique que nous obtenons facilement à l'aide du naphtalène-lithium (sodium ou potassium).

Il est évident que les amidures cités plus haut ont un emploi limité, dans ce domaine. Par contre, les systèmes « hydrocarbures aromatiques-métaux alcalins » métallent régulièrement les acides, possédant en α de la fonction carboxylique un, deux ou trois hydrogènes.

La nature du milieu réactionnel ainsi que la réactivité modérée de nos dianions vis-à-vis des esters, favorisent presque exclusivement la formation d'acides β-cétoniques, facilement isolables sous forme de carboxylates alcalins stables (IV). Dans la plupart des cas, l'acide β-cétonique libre obtenu après hydrolyse acide à basse température de son carboxylate alcalin, est suffisamment stable, pour que l'on puisse établir d'une manière correcte ses constantes physiques. Les acides β-cétoniques solides, se purifient facilement par cristallisation dans le benzène, ou le mélange benzène-hexane (2 : 1). Ils sont alors beaucoup plus stables que les acides impurs.

En multipliant les exemples, nous pensons pouvoir combler dans une certaine mesure le vide qui existe présentement dans la littérature quant à leurs constantes physiques. En effet, la plupart sont inconnus à l'état libre et les propriétés des autres sont à peine connues.

Des acides β-cétoniques préparés par notre méthode, depuis plusieurs semaines, semblent ne pas avoir subi aucune altération. Leurs points de fusion et leur analyse centésimale sont restés inchangés.

Dans le tableau ci-après sont consignés nos résultats :

TABLEAU

$$\underset{\text{(II)}}{\overset{R}{\underset{R'}{>}}\overset{\ominus}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}} + \underset{\text{(III)}}{R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'''} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{(V)}}{R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\underset{R'}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} \underset{\text{(VI)}}{R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R'}{CH}-R}$$

N°	R	R'	R''	R'''	Rdt % en (V) constantes		Rdt % global : (V) + (VI)
1....	H	H	C_6H_5	C_2H_5	83,5	F 126°	83,5
2....	H	H	$(C_6H_5)_2CH$	C_2H_5	47	F 112-113°	47
3....	H	H	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5	Faible;	F 72°	65
4....	H	H	$CH_3(CH_2)_7$	C_2H_5	85	F 84°	85
5....	H	H	$CH_3(CH_2)_5$	C_5H_{11}	63,3	F 76°	73
6....	H	H	(cyclohexyl H)CH_2CH_2	CH_3	50	F 80-82°	75
7....	H	H	$CH_3(CH_2)_7$	C_8H_{17}	90	F 84°	90
8....	H	H	(cyclopentyl H)CH_2	CH_3	65,5	F 60°	65,5
9....	H	CH_3	C_6H_5	C_2H_5		–	44,7
10...	H	CH_3	$CH_3(CH_2)_7$	C_2H_5	Faible;	F 50°	63,5
11...	CH_3	CH_3	(cyclohexyl H)CH_2CH_2	CH_3		–	38,4
12...	H	$CH_3(CH_2)_7$	H	C_2H_5		–	21

Note : Les rendements sont calculés par rapport à l'ester mis en œuvre.

Les acides β-cétoniques ainsi que les dérivés carbonylés correspondants ont été identifiés par recoupement avec les données de la littérature, par spectrographie infrarouge et RMN, par chromatographie en phase vapeur, à l'aide de certains dérivés caractéristiques, et par analyse centésimale.

Le mode opératoire type que nous décrivons est valable pour toutes les préparations citées dans cette Note.

On prépare d'abord le dianion (0,15 mol) par le procédé que nous avons déjà décrit ([3]). On refroidit à — 20°, ajoute 50 cm³ d'hexane anhydre.

On dissout 0,05 mol d'ester dans 50 cm^3 d'hexane et l'ajoute goutte à goutte. La température est maintenue entre — 20 et — 10°. On laisse revenir à la température ambiante, chauffe 1 heure à 50-55°, le tout est agité constamment sous azote. On laisse revenir à la température ambiante, refroidit vers 0° et hydrolyse en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un milieu limpide. La couche alcaline est décantée, lavée deux fois avec 50 cm^3 d'éther. On décante, refroidit et acicifie avec HCl (1 : 1) jusqu'à l'obtention d'une réaction légèrement acide. L'acide β-cétonique, précipite le plus souvent s'il est solide. On filtre, lave à l'eau glacée, laisse sécher à la température ambiante.

Conclusion. — La méthode que nous venons de décrire présente un intérêt évident car elle permet non seulement la préparation des divers composés carbonylés mais autorise également la possibilité de saisir et d'isoler les acides β-cétoniques correspondants à l'état pur, connus généralement sous forme d'esters.

D'un protocole opératoire très souple, elle peut faire intervenir des esters variés, facilement transformables en dérivés carbonylés *via* les acides β-cétoniques correspondants.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) Avec la collaboration technique de M. Benoît Floquet.

(2) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 810.
(3) B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1848; *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1471.
(4) B. Angelo, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1767.
(5) B. Angelo, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 865.
(6) J. Mathieu et A. Allais, *Principes de Synthèse organique*, 1957, p. 54.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Paris VI,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
11, quai Saint-Bernard,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Attaque nucléophile sur le phosphore penta-coordiné. Formation de composés hexacoordinés à liaison P—H.* Note (*) de MM. **Ramon Burgada**, **Daniel Bernard** et **Claude Laurenço**, présentée par M. Henri Normant.

Étude de la synthèse de dérivés du phosphore hexacoordinés par réaction des amines et des alcools en milieu basique sur les spirophosphorannes à liaison P—H.

Les spirophosphorannes **1**, **2** et **3** ne peuvent pas être préparés en milieu basique par réaction du diméthylamino-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2, **4** sur le pyrocatéchol, l'aminoéthanol et le N-méthylaminoéthanol; par contre, ils peuvent être synthétisés en milieu neutre ou acide [(1), (2)]. Par exemple, **3** est obtenu par réaction du N-pyrollo-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 sur le N-méthylaminoéthanol dans C_6H_6.

1, **2**, **3**, **4** (PNMe$_2$)

(3) δ (^{31}P) : + 49.5.10^{-6}, J (PH) : 850,5 Hz;
δ (HP) : 7,8.10^{-6}, J (HP) : 846 Hz;
δ (PNCH$_3$) : 2,5.10^{-6}, ^{3}J (HCNP) : 9,2 Hz (C_6D_6).
(3′) δ (^{31}P) : — 128.10^{-6}; δ (CH$_3$ NH) : 2,1.10^{-6} (30 %).

3′ est la forme tautomère trivalente de **3** (3), son déplacement chimique de ^{31}P est en bon accord avec celui du sel **3″** (— 126.10^{-6} dans CH_3CN) (2).

POCH$_2$CH$_2$NHCH$_3$ **3′** ; POCH$_2$CH$_2$NH$_2^{\oplus}$CH$_3$Cl$^{\ominus}$ **3″**

En milieu basique (par suite de la formation de diméthylamine), par réaction de **4** sur le pyrocatéchol (4) ou sur le N-méthylaminoéthanol, il y a formation des dérivés du phosphore hexacoordinés **5** et **6** (**5** est obtenu à température ordinaire en solution benzénique avec un rendement quantitatif par réaction de 2 moles de pyrocatéchol sur 1 mole de **4**).

5 (4) Me$_2$NH$_2^{\oplus}$; **6** NH$_2^{\oplus}$Me ; **7** NHMe$_2^{\oplus}$

(6) δ (^{31}P) : + 97.10^{-6}, J (PH) : 776 Hz (F 88°).
(7) δ (^{31}P) : + 98.10^{-6}, (F 220°, avec ramollissement).

Ces résultats nous ont suggéré l'hypothèse que les spirophosphorannes à liaison P—H pourraient être des intermédiaires dans la formation des dérivés hexacoordinés. En effet, le spirophosphoranne **1** ne réagit sur le pyrocatéchol qu'en présence d'une base. Avec la diméthylamine, on obtient **5** et avec la triéthylamine **8** quantitativement.

$$\mathbf{1} + \text{pyrocatéchol} + Et_3N \xrightarrow[\text{exoth.}]{C_6H_6} \mathbf{8}\ (Et_3\overset{\oplus}{N}H)$$

En milieu benzénique, **8** précipite, il est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide [**8** δ (^{31}P) + 98.10^{-6}, J (PH) : 815 Hz; F 80°]. La même réaction est observée avec le phénol et le méthanol pour conduire aux composés **9** et **10**, ou avec deux équivalents de pyrrolidine pour obtenir **11**.

9 ($Et_3\overset{\oplus}{N}H$), **10** ($Et_3\overset{\oplus}{N}H$), **11** (pyrrolidinium $\overset{\oplus}{N}H_2$)

(**9**) δ (^{31}P) : + 98.10^{-6}, J (PH) : 810 Hz (F 80°).
(**10**) δ (^{31}P) : + 97.10^{-6}, J (PH) : 800 Hz (se sublime).
(**11**) δ (^{31}P) : + 99,10^{-6}, J (PH) : 818 Hz (gel).

De même la réaction du spirophosphoranne **1** sur l'aminoéthanol et sur le diméthylaminoéthanol conduit aux complexes **6** et **7**.

L'attribution de structure des composés hexacoordinés, dont seulement quelques exemples sont connus ([5]), est basée sur les faits suivants : Les déplacements chimiques de ^{31}P des composés **5** à **11**, trop élevés pour des spirophosphorannes sont par contre dans la zone des P (VI) de structure spiranique aliphatique (+ 89.10^{-6}) ([5 b]) ou aromatique (+ 82.10^{-6}) ([5 d]).

Les microanalyses des composés **5**, **6**, **8**, **9** et **10** sont cohérentes (sur C, H, N, P) avec les structures proposées. Le proton directement lié au phosphore est mis en évidence par découplage hétéronucléaire qui réduit le doublet observé en un singulet. L'addition d'acide trifluoroacétique en quantité équimoléculaire sur les composés **6**, **9** et **11** régénère le spirophosphoranne de départ par exemple :

$$\mathbf{9}\ (Et_3\overset{\oplus}{N}H) + CF_3COOH \xrightarrow[20°]{C_6H_6} \mathbf{1} + \text{phénol} + CF_3COO^{\ominus}\,Et_3\overset{\oplus}{N}H$$

Dans l'infrarouge, nous observons une forte absorption à 1500 et 1600 cm^{-1} qui peuvent correspondre à $\overset{+}{N}H$ (cation $Et_3\overset{+}{N}H$) de même à 2 450, 2 800 et 3 000 cm^{-1} une absorption qui peut correspondre à $\overset{+}{N}H_2$ (cation $Me\overset{+}{N}H_2$) et à PH. Ce travail est poursuivi dans le but de confirmer les structures par une analyse plus détaillée et de l'étendre à d'autres spirophosphorannes. Nous pensons que ces résultats sont importants dans l'interprétation des mécanismes de substitution sur le phosphore pentacoordiné.

Les δ de ^{31}P sont exprimés par rapport à H_3PO_4 à 85 % et mesurés (dans le 1.2-dichloréthane) sur un appareil « Jeol » C 60 H.L. équipé d'un système de découplage I. S. 60. + SD-HC (irradiation du proton et observation à 24,3 MHz du noyau ^{31}P).

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) R. Burgada et D. Bernard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 164.
(2) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 419.
(3) C. Laurenço et R. Burgada, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 237.
(4) L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.
(5) (*a*) R. G. Cavell et J. F. Nixon, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 229; (*b*) B. C. Chang, D. B. Denney, R. L. Powell et D. W. White, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1070; (*c*) H. R. Allcock et R. L. Kugel, *Ibid.*, 1968, p. 1606; (*d*) D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1056.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture du cycle d'un diamino-2.5 4 H-pyrrole par oxydation par le tétraacétate de plomb.* Note (*) de M. **André Foucaud** et Mlle **Madeleine Baudru**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation d'un diamino-2.5 4 H-pyrrole par le tétraacétate de plomb conduit, après rupture de cycle, à une N-cyanoamidine α-éthylénique qui a été cyclisée en tétrahydro-1.3.5.6 pyrimidine-dione-2.4.

Quelques oxydations d'hétérocycles portant un groupe amine ont été décrites. Ainsi, l'oxydation des aminopyrazoles et triazoles conduit à des azocomposés ou, par une ouverture du cycle, à des acrylonitriles [(1), (2), (3)].

Nous décrivons ici l'ouverture du cycle d'un diamino-2.5 4 H-pyrrole (I) dont nous avons donné par ailleurs la méthode de préparation (4). Lorsqu'une solution de 4 H-pyrrole (I), dans un mélange de dichlorométhane et de diméthylsulfoxyde, est traitée par un équivalent de tétraacétate de plomb, à la température ambiante, le nitrile (II), F 187°, Rdt 65 %, est isolé. Sa structure est établie par l'analyse élémentaire et par spectroscopie. Résonance magnétique nucléaire ($CDCl_3 + CF_3-CO_2H$) : $\delta = 1{,}03$ (3 H, triplet); $\delta = 4{,}11$ (2 H, quadruplet); $\delta = 7{,}5\text{-}8{,}0$ (10 H, multiplet).

Infrarouge (nujol) : 3 360, 3 160 cm^{-1} (ν_{NH}); 2 198, 2 162 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$); 1704 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 1662 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) et 1620 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

En oxydant le nitrile (II) par $KMnO_4$ dans l'acétone, après ébullition, on obtient la benzophénone. Traité par HCl 6 N à reflux, le nitrile (II) est hydrolysé et cyclisé en tétrahydro-1.3.5.6 pyrimidine-dione-2.4 (III), qui précipite lentement par refroidissement, F 245°.

RMN ($CDCl_3 + CF_3CO_2F$) : $\delta = 0{,}86$ (3 H, triplet); $\delta = 3{,}85$ (2 H, multiplet); $\delta = 4{,}36$ (1 H, singulet) et $\delta = 7{,}5\text{-}8{,}0$ (8 H, multiplet).

Infrarouge (nujol) : 3 300 et 3 190 cm^{-1} (ν_{NH}); 1734 et 1712 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$).

L'ouverture du composé (I) peut être expliquée en admettant une attaque, par le cation $^{+}Pb(OAc)_3$, d'un atome d'azote d'un groupe amine (amino-2 ou amino-6), puis réarrangement du complexe aminotriacétate de plomb intermédiaire par une réaction semblable à celle observée avec les amines aliphatiques (5) (schéma).

Dans les conditions précédentes, l'oxydation de l'amino-2 pyrrolinone-5 (IV) ne donne que des produits polymérisés.

Les analyses élémentaires des produits isolés sont satisfaisantes.

I

IV II III

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) A. Michaelis et A. Schäfer, *Ann.*, 397, 1913, p. 119; 407, 1915, p. 234.

(2) S. Searles Jr et W. R. Hine Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3175.

(3) P. A. S. Smith, dans *Nitrenes*, W. Lwowski éditeur, Interscience Publishers, New York, 1970, p. 144.

(4) A. Foucaud et R. Leblanc, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 509; R. Leblanc, E. Corre, M. Soenen-Svilarich, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4431.

(5) J. B. Aylward, *Quart. Rev.*, 25, 1971, p. 407.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde.* Note (*) de M. **Roger Condom**, Mlle **Danièle Duval** et M. **Roméo Emiliozzi**, présentée par M. Léon Velluz.

Certains types de réactions organiques (Michaël, Reformatzki, Wittig) inutilisées jusqu'ici dans la préparation d'antigènes à partie haptène stéroide, sont proposés à cette fin. Ce genre de réactions vise à introduire sur une liaison éthylénique activée ou sur une fonction cétone, déjà existante ou artificiellement créée dans le stéroïde, un chaînon à fonction acide carboxylique terminale, qui permet le rattachement au support antigénique. Des exemples sont donnés en série androgène.

Depuis 1957, les méthodes proposées par le groupe de l'Université de Columbia ([1]) ont très peu évolué dans la préparation des antigènes à partie haptène stéroïde : on utilise les groupements fonctionnels, alcool ou cétone, de l'hormone stéroïde (à travers l'hémisuccinate ou la carboxyméthyloxime), pour greffer la partie haptène sur le support antigénique, généralement une sérumalbumine.

En 1970 Midgley ([2]) rapporte l'observation suivante qui concerne la progestérone : les anticorps obtenus à partir d'un antigène où l'insertion du support antigénique sur la progestérone est réalisé en C_{11}, sont beaucoup plus spécifiques que ceux obtenus à partir d'un antigène où la greffe est réalisée sur un groupement fonctionnel (C_3 ou C_{20}).

D'où l'idée, envisagée alors, qu'une des conditions nécessaires pour obtenir des anticorps plus spécifiques est de greffer les stéroïdes et leur support antigénique en des positions éloignées des groupes fonctionnels du stéroïde.

Dans le même esprit, Lindner ([3]) a réalisé à la même époque la préparation d'un antigène de l'œstradiol en C_6.

Cette hypothèse s'est trouvée confirmée dans les tentatives récemment effectuées avec l'œstradiol [([4]) à ([7])], la testostérone et la progestérone [([8]), ([9])], où la greffe sur la sérumalbumine se fait en position C_6 du stéroïde. Avec les anticorps hautement spécifiques obtenus, les réactions croisées sont évitées et le rapport d'activité relative varie, avec des composés de structure très voisine, d'environ 1 à 100.

Il est vraisemblable que les groupements fonctionnels du stéroïde qui sont demeurés libres agissent aussi comme déterminants antigéniques.

Cette Note rapporte l'utilisation de certaines réactions organiques connues (réactions de Michaël, de Wittig, etc.) dans la mise en place du chaînon intercalaire assurant la liaison entre la molécule d'haptène et son support antigénique.

Notre étude se borne aux composés androgènes suivants : déhydroépiandrostérone (hydroxy-3 β oxo-17 androstène-5), testostérone (oxo-3 hydroxy-17 β androstène-4), dihydrotestostérone [oxo-3 hydroxy-17 β (5 α) androstane].

L'action de l'α-bromacétate d'éthyle ou du γ-bromocrotonate d'éthyle sur la déhydroépiandrostérone (Reformatzki) n'a pas donné les produits d'addition attendus.

Par contre, celle du diéthylcyanométhylphosphonate (Wittig-Horner) a fourni le cyanométhylène-17 hydroxy-3 β androstène-5, F 183-185° déjà décrit [10].

L'action du diéthylcyanométhylphosphonate sur la testostérone a conduit au cyanométhylène-3 hydroxy-17 β androstène-4, (I), F 196-198°.

L'action du diéthylphosphonocrotonate de méthyle (Wittig-Horner) sur la dihydrotestostérone fournit l'hydroxy-17 β (5 α) androstanylidène-3 crotonate de méthyle, (II), F 163-165°. L'action du malonate d'éthyle (Michaël) sur l'oxo-3 hydroxy-17 β (5 α) androstène-1, F 155-156°, suivie d'une saponification et d'une décarboxylation, conduit au carboxyméthyl-1 oxo-3 hydroxy-17 β (5 α) androstane, (III), F 208-210°.

L'hydroxy-3 β éthylènedioxy-17 androstène-5, après bromuration, débromhydratation et décétalisation, fournit, selon [11], l'hydroxy-3 β oxo-17 androstadiène-5.15, F 202-205°. Une réaction ultérieure de Michaël, condensant le malonate d'éthyle sur le composé précédent, suivie d'une saponification et d'une décarboxylation, permet d'accéder à l'hydroxy-3 β carboxyméthyl-15 oxo-17 androstène-5, (IV), F 238-240°. Enfin, l'oxydation chromique de l'acétoxy-3 β éthylènedioxy-17 androstène-5, F 142-143°

fournit le dérivé oxo-7 correspondant : l'acétoxy-3 β oxo-7 éthylènedioxy-17 androstène-5, F 175-177°. La condensation de ce dernier produit avec l'O-carboxyméthylhydroxylamine, suivie de l'hydrolyse acide du cétal cyclique et de la saponification du groupement acétate, fournit l'hydroxy-3 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 oxo-17 androstène-5 (V), F 220°.

Une fois le chaînon carboxylique terminal mis en place, il est aisé de préparer un antigène par couplage avec une sérumalbumine par la méthode classique aux anhydrides mixtes ([12]).

Nous avons ainsi réalisé la préparation de plusieurs de ces antigènes, qui seront décrits dans un mémoire séparé ainsi que leur pouvoir d'induire la formation des anticorps correspondants.

Les analyses élémentaires et les spectres infrarouge et RMN des composés nouvellement décrits, sont en concordance avec les structures attendues. Ils seront communiqués dans une prochaine Note.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

([1]) B. F. Erlanger, F. Borek, S. M. Beiser et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 713-727.

([2]) A. R. Midgley et G. D. Niswender, *Steroid Assay by Protein Binding* (*Geneve 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology*, Ed. Diczfalluzy); *Acta Endocrin. Kbh.*, Supp. 147, 1970, p. 320.

([3]) H. R. Lindner, E. Perel et A. Friedlander, *In Research on Steroids*, 4, 1970, p. 197; Eds M. Finkelstein, C. Conti, A. Klopper and C. Cassano, Pergamon Press.

([4]) F. Dray, M. Terqui, B. Desfosses, J. M. Chauffournier, I. Mowszowicz, D. Kahn et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2380.

([5]) D. Exley, M. G. Johnson et P. D. G. Dean, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.

([6]) S. L. Jeffcoate et J. E. Searle, *Steroids*, 19, n° 2, 1972, p. 181-188.

([7]) E. Kuss et R. Goebel, *Steroids*, 19, n° 4, 1972, p. 509.

([8]) H. R. Lindner, E. Perel, A. Friedlander et A. Zeitlin, *The Journal of Endocrinology*, 52, n° 1, 1972, p. xvii-xix.

([9]) W. J. Riley, E. R. Smith, D. M. Robertson et A. E. Kellie, *J. Steroid Biochem.*, 3, 1972, p. 357-367.

([10]) A. K. Bose et R. T. Dahill Jr, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 505-509.

([11]) R. W. Kelly et P. J. Sykes, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 416-421.

([12]) J. R. Vaughan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

R. C. et R. E. :
Laboratoire de Biochimie et d'Immunologie, U. E. R de Médecine, allée de Vallombrose, 06100 *Nice;*

D. D. : *Laboratoire de Chimie physique organique, U. E. R. Sciences, Parc Valrose,* 06100 *Nice.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photoisomérisation de quelques époxycétones bicycliques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Bessière**, **Henri Christol** et Mlle **Zahra Vossough**, transmise par M. Max Mousseron.

Cinq époxycétones bicycliques ont été préparées. Leur photolyse, qui conduit à une seule β-dicétone non énolisable de régression de cycle, apparaît stéréosélective, mais très sensible aux contraintes stériques. La photoisomérisation des β-dicétones obtenues en lactones d'énol dépend elle-même des facteurs thermodynamiques.

Les époxycétones bicycliques (I) ont été synthétisées à partir des énones correspondantes par époxydation au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans l'éther anhydre. Toutes les époxycétones ont été isolées par chromatographie sur silice. L'absence de proton sur le cycle oxiranne est prouvé par leur spectre de RMN. Leur spectre de masse met en évidence, à côté du pic moléculaire M^{+}, les pics importants attendus M-28 (perte de CO), M-55 et M-56 ([1]). En infrarouge on relève les bandes d'absorption caractéristiques du carbonyle : 1703, 1740, 1743, 1705 et 1691 cm^{-1} [respectivement pour (I *a*) à (I *e*)] et de l'oxiranne : 846, 854, 865, 883 et 884 cm^{-1}.

La photolyse de ces produits a été effectuée dans un appareillage de quartz avec une lampe à vapeur de mercure MP 100 W « Hanovia ». Expérimentalement, on irradie des solutions décimolaires d'époxycétones dans le benzène anhydre dégazé à l'azote; les produits résultant de l'évaporation du solvant sont immédiatement analysés sans autre traitement. Les travaux publiés jusqu'ici sur la photoisomérisation des époxycétones ont montré que la réaction procède à partir d'un état singulet $n \rightarrow \pi^*$ avec un faible rendement quantique ([2]). Après rupture radicalaire de la liaison C—O en α du carbonyle, un réarrangement intervient par migration d'un radical en β, ce réarrangement pouvant être stéréospécifique [([3]), ([4])] ou non ([5]). On aboutit à une β-dicétone. La présence de deux groupements en β dans nos époxycétones bicycliques permettait d'attendre deux dicétones spiranniques : la dicétone (II) issue du clivage

(II)		(I)			(III)		
(*d*)	$n = 1$	(*a*)	$n = 2$,	$m = 2$	(*a*)	$n = 1$,	$m = 2$
(*e*)	$n = 2$	(*b*)	$n = 2$,	$m = 1$	(*b*)	$n = 1$,	$m = 1$
		(*c*)	$n = 3$,	$m = 1$	(*c*)	$n = 2$,	$m = 1$
		(*d*)	$n = 1$,	$m = 2$			
		(*e*)	$n = 1$,	$m = 3$			

de la liaison C—C β en position *trans* par rapport au carbonyle, et son isomère (III) par coupure de la liaison C—C β *cis*. En fait nous n'avons toujours obtenu qu'un seul produit.

La photolyse de (I *a*) conduit à un mélange de spiro-(4.5) décanedione-6.10 (III *a*) et de la lactone (IV *a*) dans le rapport 1/4; la conversion atteint 92 % après 23 h d'irradiation. En vue de son identification, la β-dicétone (III *a*) a été préparée par isomérisation acidocatalysée de l'époxyde de la cyclopentylidène cyclopentanone; nous avons vérifié sa structure par hydrolyse basique. La lactone (IV *a*) (infrarouge; 1756, 1703, 1220, 1153, 1134 et 1051 cm^{-1}), dont la formation était prévisible à partir de (III *a*) [6], a été obtenue par cyclisation du cétoacide (V *a*) issu lui-même d'une oxydation de la cyclopentylidène cyclopentanone [7]; il faut noter cependant que si la lactonisation par le chlorure d'acétyle [8] fournit bien la lactone (IV *a*) à côté de son isomère (VI), on obtient seulement ce dernier lorsqu'on lactonise, selon la méthode classique, par l'acétate de sodium dans l'anhydride acétique [9].

O CO₂H (CH₂)m
(V)
(*a*) $m = 2$
(*b*) $m = 1$

O O
(VI)

O O (CH₂)n (CH₂)m
(IV)
(*a*) $n = 1$, $m = 2$
(*b*) $n = 1$, $m = 1$
(*c*) $n = 2$, $m = 1$

Nous avons vérifié que la β-dicétone (III *a*) se photoisomérise en lactone (IV *a*).

La photolyse de l'époxycétone (I *b*) intervient avec un rendement de 96 % et donne seulement une lactone d'énol. Son identité a été établie après hydrolyse basique en cétoacide. Le spectre de masse du cétoester correspondant atteste qu'il s'agit de l'acide cyclopentyl-4 oxo-4 butyrique (V *b*); la lactone de départ avait donc la structure (IV *b*) (infrarouge; 1804, 1726 et 1218 cm^{-1}). L'obtention d'une telle lactone suppose la formation intermédiaire de la spiro-(4.4) nonanedione-1.4 (III *b*); cette β-dicétone cyclopentanique subit alors une réaction de photolyse, semblable à celle de son homologue cyclohexanique (III *a*), mais beaucoup plus rapide [10].

Le comportement de l'époxycétone (I *c*) est en tout point identique à celui de (I *b*). On obtient quantitativement la lactone d'énol (IV *c*) (infrarouge : 1800, 1712, 1178, 1118 et 943 cm^{-1}) révélatrice du passage par la β-dicétone cyclopentanique (III *c*).

Au contraire, l'isomérisation photochimique de l'époxycétone (I *d*) donne une β-dicétone de type (II) : la spiro-(4.4) nonanedione-1.6 (II *d*);

cependant, le rendement n'est que de 20 % après 23 h. Cette dicétone a été identifiée par synthèse selon Cram et Steinberg ([11]); elle est également obtenue avec un très bon rendement par isomérisation de l'époxycétone (I *d*) en présence d'éthérate de trifluorure de bore. A l'issue de la photoisomérisation de (I *d*), nous n'avons pas trouvé la lactone d'énol (VIII *d*) résultant d'une photolyse de (II *d*); l'irradiation directe de la β-dicétone ne donne effectivement pas de lactone. Nous pensions préparer celle-ci par cyclisation du cétoacide (VII *d*), mais, quelle que soit la méthode utilisée, la lactonisation conduit uniquement à la β-dicétone (II *d*).

Nous attendions pour l'époxycétone (I *e*) un comportement analogue à celui de (I *d*). En fait, la photolyse de (I *e*) donne moins de 10 % de produits parmi lesquels nous n'avons pas trouvé la spiro-(4.5) décanedione-1.6 (II *e*). Par ailleurs, cette β-dicétone n'a pu être obtenue par isomérisation acidocatalysée de l'époxycétone (I *e*) ou de son isomère (I *a*), nous l'avons synthétisée, à partir de la carbéthoxy-2 cyclohexanone, comme la spiro-(4.4) nonanedione-1.6.

(VII)

(*d*) $n = 1$
(*e*) $n = 2$

(VIII)

(*d*) $n = 1$
(*e*) $n = 2$

Contrairement à son homologue (II *d*), la β-dicétone (II *e*) peut être photoisomérisée. Son irradiation entraîne l'ouverture préférentielle de la chaîne cyclopentanique par clivage homolytique de la liaison OC—C; elle conduit à l'ester d'énol (VIII *e*) (infrarouge : 1753, 1702, 1206 et 1097 cm^{-1}) identifié après hydrolyse en cétoacide (VII *e*). Parallèlement, la lactonisation de (VII *e*) apparaît moins sélective que celle de (VII *d*) et donne un mélange de dicétone (II *e*) et de lactone (VIII *e*). Ce dernier résultat indique que la différence d'énergie entre (II *e*) et (VIII *e*) est moins grande que celle séparant (II *d*) de (VIII *d*). Dès lors on explique aisément la réactivité différente de (II *d*) et (II *e*); la photoisomérisation de ces β-dicétones en lactones d'énol est une réaction réversible ([6]) essentiellement gouvernée par les facteurs thermodynamiques. Les données de la littérature [([6]), ([8]), ([10]), ([12]), ([13])] s'accordent avec notre interprétation.

Nous avons vu que la photolyse des trois époxycétones (I *a*), (I *b*) et (I *c*) entraîne un clivage de la liaison C—C en position *trans* par rapport au carbonyle; le rendement élevé de la réaction traduit l'efficacité de ce

*

processus. Apparemment celui-ci n'intervient pas dans (I *d*) car il implique la formation d'un cyclobutane; l'époxycétone (I *d*) autorise seulement une coupure de la liaison C—C en *cis*, mais le faible rendement de la transformation montre que ce mécanisme est moins favorisé que le précédent. La non-réactivité de (I *e*) confirme notre interprétation, la formation de la β-dicétone (II *e*) apparaissant plus difficile que celle de son homologue (II *d*). Nos résultats traduisent donc l'existence d'un processus préférentiel dans le photoréarrangement des α, β-époxycétones bicycliques du type (II); la réaction est cependant très sensible aux contraintes stériques.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) W. Reusch et C. Djerassi, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2893.
(2) C. S. Markos et W. Reusch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3363.
(3) H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J. J. Bonet, K. Schaffner et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1967, p. 2219.
(4) K. Schaffner, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 83, 1971, p. 180.
(5) C. K. Johnson, B. Dominy et W. Reusch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3894.
(6) H. Nozaki, Z. Yamaguti et R. Noyori, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 37.
(7) G. Leguillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2871.
(8) H. Nozaki, Z. Yamaguti, T. Okada, R. Noyori et M. Kawasini, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3993.
(9) D. Rosenthal, P. Grabnich, E. F. Sabo et J. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3971.
(10) H. U. Tostettler, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1941.
(11) D. J. Cram et H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2753.
(12) N. Niyamoto, K. Kawasini et H. Nozaki, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2975.
(13) J. P. Pete et M. L. Viriot-Villaume, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3969 et p. 3709.

École Nationale Supérieure
de Chimie,
8, *rue de l'École Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fluxmétrie thermique : Influence du puits de chaleur sur la réponse du détecteur.* Note (*) de M[me] **Claude Patin** et M. **Henri Patin**, transmise par M. Georges Champetier.

Pour obtenir en régime rapidement variable une réponse du détecteur correspondant au flux réel sur sa face d'entrée en fonction du signal détecté, une étude expérimentale et théorique est effectuée sur l'ensemble détecteur-puits de chaleur : possibilité d'ajuster les paramètres technologiques pour améliorer la loi de correspondance avec la précision désirée, inversion éventuelle de la f. é. m. du détecteur.

Nous avions indiqué (1) que l'étude de la conduction thermique des thermopiles permettait de rendre plus performants les dispositifs de fluxmétrie thermique en prévoyant leur réponse dans le cas de processus mettant en jeu des régimes permanents. Pour des régimes très lentement variables, comme la microcalorimétrie, le passage de ce régime semi-permanent à un régime plus rapide a conduit de nombreux auteurs (2) à rechercher la courbe d'entrée dans le détecteur à partir de la courbe de sortie donnée par le système; mais ce traitement donne uniquement la loi de correspondance sans faire appel aux caractéristiques de construction du détecteur.

Or pour un régime thermique rapide, les données acquises sur les radiomètres en héliotechnique ou les fluxmètres à couche mince en écoulement aérodynamique, mettent en jeu à la fois la structure du détecteur et celle du puits de chaleur; aussi, le but de notre travail a été l'étude théorique et expérimentale, à partir des données de construction, de la réponse en régime relativement rapide du fluxmètre lié à son puits de chaleur.

Hypothèses préalables. — Dans cette Note, pour simplification, le système est une thermopile plane, mais le passage en coordonnées cylindriques est effectué sans difficulté. Les dimensions géométriques, les propriétés physiques et la disposition des matériaux constitutifs du détecteur et du puits de chaleur sont connues. Le flux thermique est supposé réparti uniformément sur la face d'entrée et sur la face de sortie. La méthode de calcul doit permettre d'optimiser le dispositif par ajustement des divers paramètres attachés à la construction en atelier de l'appareil.

Principe du calcul. — Le détecteur est donc un système composite dont la face d'entrée est en contact avec un milieu où se produit un signal thermique que l'on suppose connu *a priori* en fonction du temps. La face

de sortie est en contact du puits de chaleur dont la face externe est maintenue à température constante grâce à un thermostat. Pour l'instant, nous supposons nulles les fluctuations thermiques dues au thermostat, parfait le contact détecteur-puits de chaleur (dans la pratique ce contact non parfait revient à intercaler une lame isolante fictive).

La conduction thermique, dans un sens ou dans l'autre, à travers le détecteur crée un gradient de température variant dans le temps et entraînant une réponse en f. é. m. proportionnelle à chaque instant à ce gradient.

Les calculs devant fournir des conditions technologiques immédiatement utilisables, la méthode mathématique employée doit utiliser des équations facilement résolvables avec paramètres à signification physique sans ambiguïté. Pour cela nous avons programmé la méthode de Schmidt développée par Nessi et Nisolle.

La solution de l'équation de conduction en régime variable

$$\frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad (a \text{ : diffusivité du milieu})$$

est obtenue de proche en proche en remplaçant les dérivées par des accroissements finis.

Pour chaque matériau est établi une partition Δx; en notant T (I, J) la température à l'instant θ_i en l'abscisse x_J on obtient

$$T(I+1, J) = \frac{T(I, J-1) + T(I, J+1)}{2}, \qquad \text{avec} \quad \frac{\Delta x^2}{a\,\Delta\theta} = 2$$

$\Delta\theta$ représentant l'intervalle de temps.

Cette méthode :

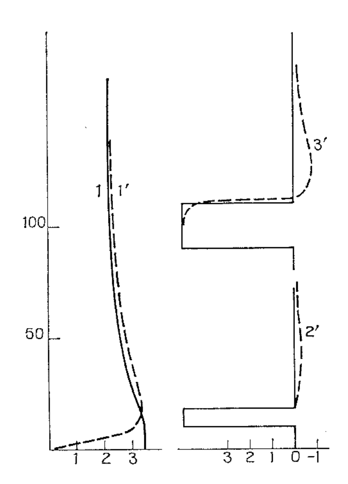
a. admet n'importe quelle répartition de température aux limites et permet aussi de traiter une ou deux faces athermanes;

b. peut s'appliquer à un système aussi composite soit-il, à condition de choisir les partitions telles que

$$\frac{\Delta x_n}{\Delta x_{n+1}} = \sqrt{\frac{a_n}{a_{n+1}}}.$$

Étude du modèle. — Comme nous disposions de fluxmètres munis de résistances chauffantes disposées par construction au niveau des thermocouples, le modèle a été testé avec le dispositif expérimental suivant : entre deux murs plans à température bien définie T_1 et T_2, avec $T_1 > T_2$, sont placés dans l'ordre une lame semi-isolante (mauvais puits de chaleur), un détecteur plan d'un type déjà décrit. A l'aide de la résistance chauffante disposée dans le plan des soudures froides, l'écoulement de la chaleur à travers la lame et le détecteur est bloqué, si bien que le tout est à T_1. La compensation étant brutalement coupée, l'enregistreur donne une brusque déviation passant par un maximum, puis une déviation constante corres-

pondant au régime stationnaire d'écoulement thermique, tandis que le modèle donne initialement un palier correspondant au système infini, puis dès que le milieu est fini tend vers le régime stationnaire. Dans ces conditions, courbe calculée (1) et courbe expérimentale (1′) coïncident à mieux que 2 %, mais le refroidissement physique des soudures froides n'est pas instantané et dans les premières unités de temps, la valeur expérimentale ne peut concorder avec la valeur calculée; il en résulte un temps mort (75 s pour notre dispositif).



En abscisses : différence de température entre les deux faces du détecteur.
En ordonnées : temps.

Puis la vérification du modèle a été effectuée dans le cas extrême où la lame semi-isolante a été remplacée par une lame bonne conductrice thermique de faible épaisseur : la f. é. m. prend directement la valeur stationnaire sans passer par un maximum expérimentalement détectable car le gradient de température dans la lame est excessivement faible (courbes pratiquement confondues). Mais plus l'épaisseur de la lame augmente, plus la courbe réponse du fluxmètre se rapproche de la courbe limite 1′; c'est bien ce qu'indique le calcul pour un puits de chaleur de 3 ou de 9 cm de cuivre, la perturbation dûe au puits de chaleur par rapport au fluxmètre seul sera encore respectivement de 0,06 et 0,1 % au bout de 50 s.

Cas d'un créneau thermique. — Le dispositif est le même que précédemment avec lame semi-isolante mais au temps $t = 0$, $T_1 = T_2$, on produit sur la face d'entrée une brusque élévation de température $T_2 + \Delta T_2$ pendant un temps Δt connu mais variable de quelques dizaines de secondes. Les résultats expérimentaux et théoriques sont les suivants :

— après avoir donné une f. é. m. positive, le fluxmètre indique une f. é. m. négative lors du retour au zéro : il y a inversion de la f. é. m. du

fluxmètre (courbe 2′). La méthode même de calcul montre que pour les premiers *m* intervalles de temps, *m* étant le nombre de partitions dans le fluxmètre, tout se passe comme pour un mur semi-infini. Si la durée du choc thermique est inférieure à *m* l'amplitude du minimum dépend de la puissance dégagée dans le créneau. Si la durée du choc thermique est supérieure à *m*, la f. é. m. du fluxmètre commence à diminuer avant la fin du créneau (courbe 3′).

Dans le cas extrême où la lame semi-isolante est remplacée par une lame bonne conductrice, l'inversion quoique plus faible persiste.

Conclusion. — Tout dispositif pratique est intermédiaire entre le dispositif expérimental à mauvais puits de chaleur et un dispositif idéal à fuite quasi-infinie.

Si l'inertie physique d'une partie du dispositif ne permet pas de retrouver au début le modèle mathématique, l'étude théorique renseigne sur les paramètres à ajuster technologiquement pour diminuer ce retard, en particulier le puits de chaleur doit-être à très grande fuite, c'est-à-dire en matériau très bon conducteur thermique et de faible épaisseur ce qui prohibe tout dispositif à bloc de fuite massif.

Enfin, suivant la durée d'un effet thermique rapide, il peut y avoir inversion dans la f. é. m. de la thermophile (faux effet endothermique) d'autant que le contact avec le puits de chaleur sera plus mauvais.

Dans une Note ultérieure sera traité le problème du thermostat non parfait.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) C. Patin et H. Patin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 965 et 272, série C, 1971, p. 2012.

(2) F. M. Camia, *Traité de Thermocinétique impulsionnelle*, Dunod, Paris, 1967; J.-C. Garrigues, *Thèse de sciences physiques*, Marseille, 1967; C. Brie, J.-L. Petit et P.-C. Gravelle, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 1.

Chimie physique générale,
Faculté des Sciences,
13013 *Marseille-Saint-Jérôme.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre RMN de la 2.5-diméthylpyrazine partiellement orientée dans un solvant nématique.* Note (*) de M. **Daniel Canet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre protonique de la 2.5-diméthylpyrazine dissoute dans une phase nématique a été analysé. Le rapport de la distance entre les deux méthyles au rayon du cercle sur lequel sont situés les protons de ces derniers a été déterminé avec précision. Des indications sur la déformation du cycle sont obtenues moyennant certaines hypothèses.

Après l'étude du tétrachloro-*p*-xylène ([1]), du 2.5-dichloro-*p*-xylène ([2]), le présent travail est consacré à la 2.5-diméthylpyrazine (DMP) afin de déterminer l'influence des deux atomes d'azote sur la géométrie de la molécule. La DMP a été synthétisée au laboratoire ([3]) et dissoute dans la proportion de 24,5 % mol. dans l'anisole-para-azométhyne phényl-N-butyle. Le spectre a été enregistré à 90 MHz à l'aide d'un spectromètre « Bruker » HFX 90 par transformée de Fourier ([4]). Il s'étale sur 12 000 Hz, la largeur de raie varie entre 20 et 30 Hz, l'azote étant vraisemblablement responsable de cette mauvaise résolution. 76 raies convenablement résolues nous ont permis d'analyser le spectre selon une méthode précédemment publiée ([2]). Celles-ci sont mesurées à environ 3 Hz près et, après convergence, nous avons atteint un écart type de 2,7 Hz. Les paramètres RMN ainsi obtenus sont rapportés en Hz dans le tableau I.

Tableau I

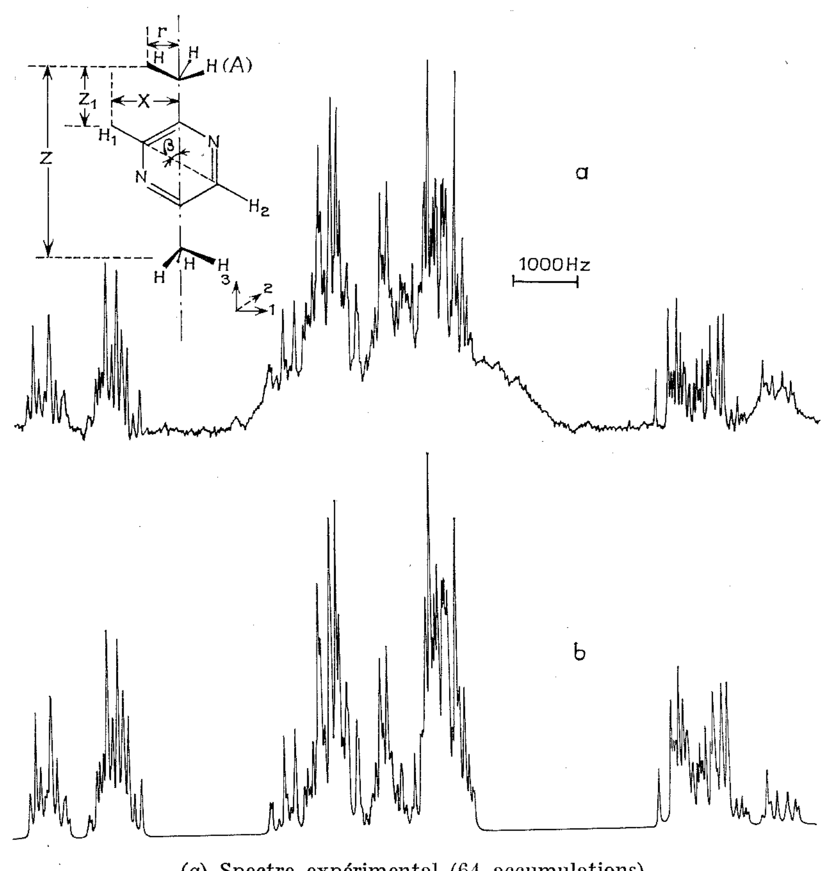
$\nu(H) - \nu(CH_3)$	$D(CH_3)$	$D(CH_3, CH_3)$	$D(CH_{3A}, H_1)$	$D(CH_{3A}, H_2)$	$D(H_1, H_2)$
473,6 ± 0,8	1700,3 ± 0,2	—64,1 ± 0,2	—445,6 ± 0,2	—106,5 ± 0,2	18,4 ± 0,5

Au cours des calculs, les couplages scalaires ont été fixés aux valeurs suivantes :

$$J(CH_3, CH_3) = 0,6\ \text{Hz}; \quad J(CH_{3A}, H_1) = -0,7\ \text{Hz};$$
$$J(CH_{3A}, H_2) = 0,4\ \text{Hz}; \quad J(H_1, H_2) = 0,6\ \text{Hz}.$$

La quantité Z/r (*voir* figure) peut être calculée aisément dans l'hypothèse d'une colinéarité des axes de symétrie des deux méthyles; ce calcul utilise les deux couplages directs $D(CH_3)$ et $D(CH_3, CH_3)$ ([5]) et n'est pratiquement pas affecté par la rotation interne. Nous avons trouvé $Z/r = 6,199 \pm 0,007$. Cette même quantité pour le tétrachloro-*p*-xylène

valait respectivement 6,41 ± 0,04 et 6,37 ± 0,01 [(1), (2)]. On constate donc une modification notable de la géométrie par rapport à ces deux dérivés du paraxylène.



(*a*) Spectre expérimental (64 accumulations).
(*b*) Spectre théorique.

Pour atteindre d'autres grandeurs géométriques, il est nécessaire de formuler plusieurs hypothèses. Nous avons tenté de déterminer l'angle β (*voir* figure). Pour cela, les deux distances r et x doivent être fixées et nous devons adopter un modèle pour la rotation des deux méthyles.

Les calculs ont été effectués avec r égal à 1,00, 1,03 et 1,06 Å, et différentes valeurs de x comprises entre 2,140 et 2,155 Å. Dans chaque cas, trois modèles ont été envisagés pour la rotation interne : rotation libre, un potentiel en V_3 avec des minima correspondant à la position des méthyles sur la figure et enfin trois formes correspondant à ces minimums et en supposant un passage rapide de l'une à l'autre. Le calcul de β est peu sensible à la valeur de x; les résultats sont regroupés dans le tableau II.

TABLEAU II

r (Å)		β
1,00	3 formes	66°
	V_3 = 1 kcal/mole	Pas de solution
	rotation libre	» »
1,03	3 formes	62°
	V_3 = 1 kcal/mole	63
	rotation libre	65
1,06	3 formes	59
	V_3 = 1 kcal/mole	60
	rotation libre	61

A titre indicatif, nous avons calculé les paramètres d'orientation pour $r = 1{,}03$ Å, $x = 2{,}148$ Å et dans l'hypothèse d'une rotation libre : $S_1 = -0{,}0278$; $S_3 = 0{,}1607$; $S_{13} = 0{,}0306$. D'après le tableau II, il est vraisemblable que β est supérieur à 60°. Ce résultat est en accord avec la légère déformation observée dans le cas de la pyrazine ([6]).

(*) Séance du 3 janvier 1973.

([1]) D. Canet et P. Granger, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1345.

([2]) D. Canet et R. Price, *J. Magn. Resonance*, 9, 1973, p. 35.

([3]) M. J. Goulon et Mlle M. M. Claudon nous ont fourni un échantillon de 2.5-diméthylpyrazine.

([4]) M. R. Price (Bruker Physik Karlsruhe) a enregistré ce spectre.

([5]) G. Englert, A. Saupe et J.-P. Weber, *Z. Naturforshg.*, 23 *a*, 1968, p. 152.

([6]) P. Diehl et C. R. Khetrapal, *Mol. Phys.*, 14, 1968, p. 327.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, de la chelation de diastéréoisomères d'acétal-alcools.* Note (*) de Mme **Françoise Lafuma**, MM. **Roland Audebert** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de la chelation de diastéréoisomères d'acétal-alcools dérivés du tétrahydropyranne, séparés par chromatographie en phase gazeuse. Pour chaque couple de diastéréoisomères, on observe une influence notable de la configuration sur la proportion des conformations chelatées.

1. Introduction. — Dans des travaux précédents, nous avons décrit des études spectroscopiques portant sur des acétals et acétal-alcools dérivés du tétrahydropyranne, qui peuvent être considérés comme des représentations partielles des séquences des polyglucosides comme la cellulose ou l'amylose. Nous avons précisé, à partir de ces molécules modèles, d'une part, le caractère accepteur de proton des atomes d'oxygène présents dans les fonctions acétal ([1]) et, d'autre part, les liaisons hydrogène intramoléculaires qui s'établissent au sein des acétal-alcools [([2]), ([3])]. Ces données expérimentales nous ont permis de proposer le type d'interactions intramoléculaires capables de jouer un rôle directeur ou stabilisateur dans les conformations adoptées par les chaînes d'amylose ou de cellulose ([4]).

La plupart des acétal-alcools étudiés précédemment, possèdent au moins deux atomes de carbone asymétriques. Dans le but d'étudier l'influence de la configuration sur les conformations chelatées, nous avons été amenés à examiner les spectres de chelation de quelques diastéréoisomères séparés.

2. Nature des acétal-alcools étudiés :

OH
—O— (I_A), (I_B)
O

hydroxy-3 cyclohexyloxy-2 tétrahydropyranne

Cet acétal-alcool a été préparé par époxydation du dihydropyranne puis par action du cyclohexanol, en milieu acide ([3]). Les deux diastéréoisomères ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse (C. P. G.), sur colonne « Carbowax » 20 M, à 157°C.

CH_3
—O—CH (II_A), (II_B)
O CH—CH_3
HO

(α-tétrahydropyrannyloxy)-3 butanol-2

Addition du butanediol-2.3 commercial sur le dihydropyranne, en milieu acide [2]. Deux diastéréoisomères séparés ont été obtenus par C. P. G., à 112°C, sur colonne « Carbowax » 1500.

$$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \qquad (III_A),\ (III_B)$$

(α-tétrahydropyrannyloxy)-3 butanol-1

Addition du butanediol-1.3 sur le dihydropyranne, en milieu acide. Cette opération a nécessité un bloquage sélectif préalable de l'hydroxyle primaire sous forme de tosylate et une hydrolyse finale de cette fonction. Les deux diastéréoisomères ont été obtenus, à 130°C, par C. P. G. sur colonne « Carbowax » 20 M. Pour chacun de ces couples, le stéréoisomère d'indice A correspond au temps de retention le plus court.

TABLEAU

Grandeur mesurée	Acétal-alcool					
	(I_A)	(I_B)	(II_A)	(II_B)	(III_A)	(III_B)
Fréquences (cm^{-1})...	— (*)	3 633 (*) ([a])	3 633 env. (*) ([b])	3 633 env. (*) ([b])	3 640 (*)	3 640 ([c])
	3 582	3 600	3 598	3 594	3 537	3 548
	–	–	3 455	3 458 env.	–	–
$\Delta\nu$ (**) (cm^{-1}).......	51	33	35	39	103	92
	–	–	178	175	–	–
τ (***)............	— ([d])	— ([d])	(1,2) ([d])	(0,45) ([d])	3,5	1,3

(*) Pour les épaulements et les bandes de faible intensité, les valeurs 3 640 et 3 633 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrateurs « O—H libre » primaire et secondaire.

(**) $\Delta\nu$ représente la différence entre les fréquences des vibrations « O—H libre » et « O—H lié ».

(***) τ, évalué uniquement pour les composés (III_A) et (III_B), représente le rapport de la densité optique de la bande « O—H lié » à celle de la bande « O—H libre ».

([a]) Très faible épaulement.

([b]) Épaulement.

([c]) Bande dissymétrique vers les basses fréquences.

([d]) Le rapport τ ne peut être évalué en raison de l'absence (I_A) ou de la faible intensité (I_B, II_A, II_B) de la bande « O—H libre ». Les chiffres relatifs aux composés (II_A) et (II_B) sont égaux au rapport de la densité optique de la bande « O—H lié » de plus basse fréquence à celle de la bande « O—H lié » de plus haute fréquence.

3. Étude des liaisons hydrogène intramoléculaires. — Nous avons enregistré, à température ambiante, les spectres infrarouges de ces stéréoisomères, en solution diluée (5.10^{-3} à 10^{-3} mole.l^{-1}) dans le tétrachlorure de carbone, dans la gamme 3 650-3 400 cm^{-1}. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

Les valeurs de $\Delta\nu$ sont en bonne concordance avec celles que nous avons obtenues antérieurement à partir de produits analogues. Pour les

diastéréoisomères (I_A) et (I_B), les valeurs 51 et 33 cm^{-1} sont caractéristiques d'une chelation pentagonale. Le rapprochement de ces valeurs avec celles trouvées pour les diastéréoisomères du cyclohexanediol-1.2 ([5]), permet de supposer que (I_A) et (I_B) sont vraisemblablement les diastéréoisomères respectivement *cis* et *trans*. Dans le cas des isomères (II_A) et (II_B), les doubles valeurs de $\Delta\nu$ sont l'indice de l'existence simultanée des formes cycliques pentagonale et heptagonale. La valeur unique trouvée pour (III_A) et (III_B) est spécifique d'une chelation hexagonale sur l'atome d'oxygène acétal extracyclique.

D'un point de vue intensité de bandes, il semble raisonnable d'admettre que le coefficient d'extinction moléculaire d'une bande de chelation donnée, ne varie pas d'une façon notable d'un diastéréoisomère à l'autre. Dans ces conditions, les diastéréoisomères (I_A) et (I_B) adoptent essentiellement une conformation chelatée. Cependant, l'isomère (I_A), vraisemblablement la forme *cis*, semble plus chelaté que l'isomère *trans* (I_B). Si les différences observées entre les grandeurs $\Delta\nu$ du couple (II_A)-(II_B) sont peu significatives, il n'en est pas de même pour les intensités des bandes « O—H lié ». La chelation heptagonale semble, en effet, beaucoup plus favorisée pour (II_A), alors que l'isomère (II_B) existerait surtout sous une conformation pentagonale. De même, la population en conformation chelatée est probablement beaucoup plus grande pour le diastéréoisomère (III_A) que pour (III_B).

(*) Séance du 8 janvier 1973.

([1]) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1199; F. Lafuma et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2020.

([2]) C. Quivoron et J. Néel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1399; *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1210.

([3]) C. Quivoron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 781.

([4]) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1223; C. Quivoron, J. Néel et G. Champetier, *Cellulose Chem. Technology*, 1, 1967, p. 3.

([5]) L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2492.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure
de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'interaction entre les dibenzacridines et le benzène.* Note (*) de MM. **Bernard Clin** et **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Introduction. — Notre propos [1] était d'étudier par résonance magnétique nucléaire haute résolution, les interactions de molécules cancérogènes et leurs isomères non cancérogènes avec un solvant, et de mettre éventuellement en évidence la formation de complexes.

On considère généralement que les effets des interactions proviennent de cinq types de contributions : la polarisation magnétique (σ_b), les interactions de Van der Waals, (σ_W), l'anisotropie magnétique (σ_a), les effets de champs en solvant polaire (σ_E), et les effets liés à une complexation éventuelle (σ_c).

Le terme σ_c ne peut être mesuré que si les autres sont connus. Nous avons donc proposé de nouvelles méthodes de calcul des termes σ_b, σ_W et σ_a.

σ_b : Nous avons calculé cet effet dans le cas de formes géométriques simples de l'échantillon, par sommation de l'effet de tous les dipôles magnétiques moléculaires induits, en un point situé au centre d'une cavité de Lorentz.

Pratiquement, la sommation est remplacée par une intégration sur un continu statistique. On retrouve ainsi le champ magnétique de réaction dû à un échantillon sphérique $\left[-(4\pi/3)\chi_v \vec{H}_0\right]$ et le champ dû à un échantillon cylindrique infiniment long $\left(\vec{H}_1 = -2\pi\chi_v \vec{H}_0 \text{ ou } \vec{H}_2 = 0\right.$ selon que le champ $\vec{H}_0$ est perpendiculaire ou parallèle à l'axe du cylindre$\left.\right)$.

Nous avons pu montrer que dans ces derniers cas, si le cylindre a une longueur finie, ces contributions deviennent en toute rigueur :

$$\vec{H}_1 = -2\pi\chi_v \frac{l}{\sqrt{a^2+l^2}} \vec{H}_0 \qquad \text{et} \qquad \vec{H}_2 = -4\pi\chi_v \left(\frac{l}{\sqrt{a^2+l^2}} - 1\right) \vec{H}_0,$$

où a est le rayon du cylindre et l sa longueur. Ces expressions permettent de justifier que l'on considère le cylindre comme infiniment long dès que sa longueur vaut quatre fois son diamètre.

σ_W : La contribution σ_W peut être mesurée expérimentalement dans certains cas où les autres effets sont négligeables : ainsi, on a pu mesurer [2] cet effet pour le méthane et le tétraméthylsilane dans le tétrachlorure de carbone :

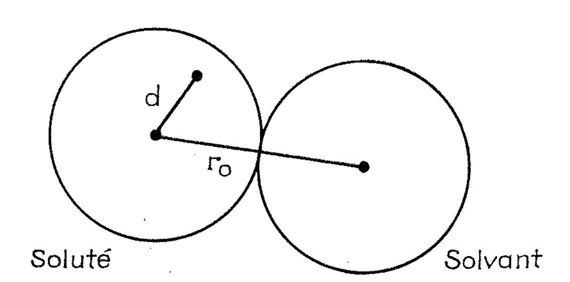
$$\sigma_W^{CH_4} = 0{,}410.10^{-6}, \qquad \sigma_W^{TMS} = 0{,}320.10^{-6}.$$

Nous avons repris le formalisme de Rummens, Raynes et Bernstein [2] pour calculer σ_W; nous avons choisi un potentiel de sphères rigides

($u = \infty$ si $r < r_0$; $u = 0$ si $r > r_0$) qui conduit à une expression de σ_W considérablement plus simple :

$$\sigma_W = -4\pi \frac{NB\,\alpha_2\,I_2}{V_m\,r_0^3} \frac{1}{(1-q_0^2)^3},$$

où N est le nombre d'Avogadro, B un paramètre qui a été calculé par Pople, α_2 la polarisabilité du solvant, I_2 le potentiel d'ionisation du solvant, V_m le volume molaire du solvant, et $q_0 = d/r_0$ où d est la distance du proton étudié au centre de la molécule sphérique de soluté, et r_0 la distance minimale des centres des molécules soluté-solvant.



Les valeurs calculées par cette formule sont :

$\sigma_W^{CCl_4}$	Exp. ([2])	Théorique ([2])	Théorique Ce travail
CH_4	0,41	0,315	0,40
TMS	0,32	0,347	0,31

σ_a : Nous avons calculé la contribution de l'anisotropie magnétique des molécules de solvant à la constante d'écran des noyaux du soluté, par une méthode comparable à celle décrite par Becconsall ([3]).

Notre modèle repose d'abord sur l'existence d'un potentiel de sphères rigides, c'est-à-dire que l'on suppose que toutes les réorientations sont permises dans les limites de l'encombrement stérique. Dans une deuxième phase, on astreint les molécules de solvant à rester au contact avec les molécules de soluté : cette approximation, justifiée par l'existence des forces de Van der Waals, conduit à des valeurs théoriques en très bon accord avec celles que l'on peut déduire de l'expérience : cette dernière ne permet la connaissance que de la somme $\sigma_W + \sigma_a$. Dans les cas du méthane et du tétraméthylsilane dans le benzène, nous avons trouvé :

$\sigma_W + \sigma_a$ (C_6H_6)	Exp. ([3])	Théorique ([3])	Théorique Ce travail
CH_4	0,599	0,72	0,60
TMS	0,515	0,515	0,49

COMPLEXATION. — Nous avons appliqué les résultats précédents aux solutions de dibenzo (*a-j*) acridine, non cancérogène, et de dibenzo (*c-h*) acridine, puissant cancérogène, dans des solvants inertes comme le tétrachlorure de carbone, ou capables de donner des complexes comme le benzène.

Dans ce dernier cas, on constate que les déplacements chimiques des protons des solutés étudiés ne varient pas linéairement en fonction de la fraction volumique de benzène dans un mélange tétrachlorure-benzène.

Nous avons alors calculé les contributions σ_W et σ_a dues au solvant. Compte tenu du terme σ_b, la différence entre déplacement observé et termes calculés, est attribuable à l'interaction spécifique du soluté avec le benzène.

Dans le cas de la dibenzo (*a-j*) acridine, cette différence peut être interprétée dans le formalisme de Scatchard par la formation d'un complexe 1:1. La constante d'équilibre à 23°C est $K_\varphi = 2{,}2$; l'enthalpie et l'entropie de complexation sont respectivement $\Delta H = -4$ kcal.mole^{-1} et $\Delta S = -12$ cal.mole^{-1}.K^{-1}. Notons que ces résultats sont indépendants du choix du proton dont on interprète la variation de déplacement chimique (4).

Au contraire, dans le cas de la dibenzo (*c-h*) acridine, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence un tel complexe, et nous pensons que l'interaction se traduit par la formation de deux types au moins de complexes 1 : 1, ou d'un complexe 1 : 2.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) B. CLIN, *Thèse d'État* (C. N. R. S. A. O. 7355).
(2) F. H. A. RUMMENS, W. T. RAYNES et H. J. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2111; F. H. A. RUMMENS et F. J. A. LOUMAN, *J. Mag. Res.*, 8, 1972, p. 332
(3) J. K. BECCONSALL, *Mol. Phys.*, 18, 1970, p. 337.
(4) F. H. A. RUMMENS et R. H. KRYSTYNAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6914.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Complexes de Meisenheimer : Analogies entre le mécanisme de formation des complexes résultant de l'interaction des ions* CH_3O^- *avec les dinitro*-4.6 *anisoles* X-2 *substitués et les dinitro*-3.5 *benzènes* X-1 *substitués.* Note (*) de MM. **François Millot** et **François Terrier**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude cinétique a permis de déterminer dans quelques milieux CH_3OH-DMSO les paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à la formation et à la décomposition des complexes -1.5 **4**, -1.3 **3** et -1.1 **2** résultant de l'interaction des ions CH_3O^- avec les cyano-2 et trifluorométhyl-2 dinitro-4.6 anisoles **1** (X = CN, CF_3) et ceux des complexes **6** et **7** résultant de l'interaction de ces mêmes ions avec les dinitro-3.5 benzonitrile et benzotrifluorure **5** (X = CN, CF_3). La comparaison des paramètres permet de comprendre le mécanisme de ces interactions et de mettre en évidence les analogies structurales qui existent entre les complexes -1.5 **4** et les complexes **7** d'une part, entre les complexes -1.3 **3** et les complexes **6** d'autre part.

Une récente étude RMN [1] a montré que, lors de l'interaction des ions CH_3O^- avec les dinitro-4.6 anisoles X-2 substitués **1** dans les milieux CH_3OH-DMSO, la formation des classiques complexes -1.1 **2** de Meisenheimer peut être précédée non seulement de la formation des complexes -1.3 **3** mais aussi de celle des complexes -1.5 **4** suivant la séquence **4**, **3**, **2**. En accord avec la similitude structurale qui existe entre les deux types de positions non-substituées des dinitro-3.5 benzènes X-1 substitués **5** et les carbones-3 et -5 des dinitro-4.6 anisoles X-2 substitués, la formation des complexes **7** précède également celle des complexes **6** lorsque les ions CH_3O^- réagissent avec ces composés [(2), (3)]. Afin de préciser le mécanisme de ces interactions, nous avons entrepris la détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à ces divers complexes dans les milieux CH_3OH-DMSO.

Nous présentons ci-dessous nos premiers résultats relatifs aux cyano-2 et trifluorométhyl-2 dinitro-4.6 anisoles **1** (X = CN, CF_3) et aux dinitro-3.5 benzonitrile et benzotrifluorure **5** (X = CN, CF_3).

Résultats. — *Dinitro-3.5 benzènes X-1 substitués.* — Dans les milieux CH_3OH-DMSO riches en DMSO, l'interaction des ions CH_3O^- avec les dinitro-3.5 benzonitrile et benzotrifluorure se déroule en deux étapes assez bien séparées, relatives respectivement à la formation du complexe **7** et du complexe **6**. Dans ces conditions, le schéma cinétique qui comporte en principe deux réactions compétitives correspondant à la formation simultanée de **7** et **6** peut être traité mathématiquement en deux parties distinctes. A partir des variations des constantes de vitesse apparentes correspondantes λ_1 et λ'_2 (4) en fonction de la concentration en méthoxyde b,

$$\mathbf{5} + CH_3O^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{7} \qquad \lambda_1 = k_{-1} + k_1 b$$

$$\mathbf{5} + CH_3O^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathbf{6} \qquad \lambda'_2 = k_{-2}\,\frac{1 + K_1 b + K_2 b}{1 + K_1 b}$$

nous avons pu déterminer les constantes de vitesse de formation et de décomposition de **7** et **6**, ainsi que les constantes d'équilibre correspondantes dans le milieu à 50 % de DMSO pour X = CN, et à 70 % de DMSO pour X = CF_3 (tableau). En raison de leur très grande rapidité de formation, les paramètres relatifs aux complexes **7** sont entachés d'une erreur pouvant atteindre 20 % mais cette imprécision n'enlève rien à l'intérêt de nos valeurs. La stabilité thermodynamique relative des

Tableau

Interaction des ions CH_3O^- avec les cyano-2 et trifluorométhyl-2 dinitro-4.6 anisoles **1** (X = CN, CF_3) *et les dinitro-3.5 benzonitrile et benzotrifluorure* **5** (X = CN, CF_3) t = 20°C.

	Substrat			
	1 X = CN	**1** X = CF_3	**5** X = CN	**5** X = CF_3
Milieu CH_3OH-DMSO (v/v)...	50-50	30-70	50-50	30-70
k_1 ($M^{-1}.s^{-1}$)................	17 000	15 000	≃ 40 000	≃ 36 000
k_{-1} (s^{-1})................	72	82	≃ 118	≃ 150
K_1 (M^{-1})................	240	185	≃ 340	≃ 240
k_2 ($M^{-1}.s^{-1}$)................	4 400	2 400	19 300	10 000
k_{-2} (s^{-1})................	8,6	8,05	4,5	4,6
K_2 (M^{-1})................	510	296	4 300	2 180
k_3 ($M^{-1}.s^{-1}$)................	310	130	–	–
k_{-3} (s^{-1})................	$1{,}65.10^{-4}$	≃ 6.10^{-5}	–	–
K_3 (M^{-1})................	$1{,}88.10^{+6}$	≃ $2{,}2.10^{+6}$	–	–

deux types de complexes **6** et **7**, telle qu'elle ressort de nos résultats, est d'ailleurs, aussi bien pour X = CN que pour $X = CF_3$, en accord avec les observations RMN [2].

Dinitro-4.6 *anisoles* X-2 *substitués.* — La situation est plus complexe puisque l'interaction obéit alors à un schéma comportant théoriquement trois réactions compétitives associées à la formation simultanée des trois complexes **4**, **3**, **2**. En fait, il est possible de trouver des conditions expérimentales telles que l'interaction puisse être dissociée en trois étapes successives respectivement relatives à la formation du complexe -1.5, du complexe -1.3 et du complexe -1.1. Comme nous l'avons vu dans le cas du chloro-2 dinitro-4.6 anisole [5], il est alors possible d'estimer les constantes de formation et de décomposition des trois types de complexes, et par suite les constantes d'équilibre correspondantes, à partir des variations avec *b* des constantes de vitesse apparente λ_1, λ'_2 et λ''_3 relatives à ces trois étapes.

$$1 + CH_3O^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 4 \qquad \lambda_1 = k_{-1} + k_1 b$$

$$1 + CH_3O^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 3 \qquad \lambda'_2 = k_{-2}\,\frac{1 + K_1 b + K_2 b}{1 + K_1 b}$$

$$1 + CH_3O^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2 \qquad \lambda''_3 = k_{-3}\,\frac{1 + K_1 b + K_2 b + K_3 b}{1 + K_1 b + K_2 b} \# k_{-3}\,\frac{1 + K_3 b}{1 + K_1 b + K_2 b}$$

Les tableaux donnent les valeurs obtenues pour ces paramètres dans les milieux à 50 % DMSO pour X = CN, 70 % pour $X = CF_3$. Compte tenu des difficultés rencontrées, il est intéressant de relier nos résultats aux observations RMN. La formation du complexe -1.1 stable **2** est en effet si lente dans le DMSO pur qu'il est possible de suivre par cette méthode l'établissement de l'équilibre $1 + CH_3O^- \rightleftharpoons 4$; $1 + CH_3O^- \rightleftharpoons 3$; on constate alors que les intensités relatives des signaux des complexes -1.5 et -1.3 sont dans un rapport voisin de 1/3 pour X = CN et voisin de l'unité pour $X = CF_3$, ce qui concorde avec les rapports des constantes d'équilibre K_1/K_2 déterminés expérimentalement et justifie donc nos résultats [1].

Discussion. — L'examen du tableau montre que les réactions de formation des complexes -1.5 et -1.3 qui résultent tous deux d'une attaque des ions CH_3O^- sur un carbone non-substitué diffèrent fondamentalement de la réaction de formation des complexes -1.1 par l'attaque des ions CH_3O^- sur le carbone-1 méthoxylé. **4** et **3** se forment très vite mais comme ils se décomposent aussi très vite, leur stabilité thermodynamique est relativement faible si on la compare à celle du complexe -1.1 **2** dont la vitesse de décomposition est très faible. Cette différenciation est comparable à celle que l'on est amené à faire entre les réactions de formation des

complexes -1.3 et -1.1 dérivés des dinitro-2.6 anisoles X-4 substitués ([4]). Elle est due, d'une part, à ce que la formation de **2** s'accompagne de la disparition pratiquement totale des contraintes stériques initialement présentes dans la molécule et d'autre part à ce que ces complexes bénéficient du notable effet stabilisant exercé par les deux groupes $-OCH_3$ sur leur carbone sp^3 ([6]).

Dans le cas des complexes -1.3 et -1.5 d'une part, les complexes **6** et **7** d'autre part, les facteurs stériques ne peuvent plus jouer le rôle important et l'interprétation des résultats doit essentiellement tenir compte de l'influence relative qu'exercent les deux $-NO_2$ et les groupes $-CN$ ou $-CF_3$ sur les positions non substituées. A cet égard, on remarque que le carbone sp^3 de **3** et **6** se trouve en para d'un groupe nitré, contrairement à celui de **4** et **7**. Compte tenu de l'aptitude particulièrement forte d'un NO_2 à délocaliser la charge négative des complexes, on peut donc s'attendre à ce que les complexes **4** et **7** soient thermodynamiquement moins stables que leurs isomères **3** et **6**. Si les résultats obtenus confirment cette hypothèse, il n'en est pas moins vrai que la différence de stabilité entre **6** et **7** est beaucoup plus accentuée qu'entre **3** et **4**.

Comme les complexes -1.5 **4** présentent une stabilité très voisine de celle des complexes **7**, ce phénomène provient du fait que les complexes -1.3 **3** sont, en raison d'une vitesse de formation moins élevée, nettement moins stables que leurs homologues **6**. Cela suggère que l'encombrement stérique présent dans les molécules **1** au niveau du groupe $-OCH_3$ affecte fortement la coplanéité du groupe NO_2 en position -6, atténuant ainsi la participation de ce groupement à la résonance.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) F. Terrier, J. C. Hallé et M. P. Simoninn, *Org. Magn. Resonance*, 3, 1971, p. 361.
(2) F. Terrier, F. Millot et M. P. Simonnin, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 933.
(3) M. R. Crampton et H. A. Khan, *J. Chem. Soc.*, Perk II, 1972, p. 733.
(4) F. Terrier, A. P. Chatrousse et R. Schaal, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3010.
(5) F. Terrier, F. Millot et R. Schaal, *J. Chem. Soc.*, Perk II, 1972, p. 1192.
(6) C. F. Bernasconi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4682.

Physicochimie des Solutions,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CATALYSE. — *Caractérisation d'un complexe superficiel de cobalt et molybdène sur support d'alumine.* Note (*) de MM. **Jean Grimblot**, **Jean Pommery** et **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. P. Laffitte.

Nous nous proposons dans ce travail de caractériser l'état chimique du cobalt et du molybdène déposés sur un support d'alumine. De tels solides constituent des catalyseurs d'hydrodésulfuration (1). La diffraction des rayons X ou des électrons ne permet pas de caractériser les phases qui les constituent. Des études magnétiques et spectroscopiques [(2), (3), (4)] ont apporté des informations que nous cherchons à compléter par la mesure gravimétrique (5) de quantités d'oxygène absorbées par des échantillons préalablement réduits.

Partie expérimentale. — Le support utilisé est une alumine de transition calcinée à 800°C sous oxygène pendant 16 h, d'aire spécifique égale à 104 m^2/g. Il est imprégné par une solution aqueuse de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. L'eau est éliminée par chauffage dans un évaporateur rotatif. Le solide séché est alors calciné à 500°C sous oxygène pendant 8 h.

Le solide est réduit par un courant d'hydrogène à pression atmosphérique à 600°C pendant 12 h. Après un dégazage sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante, on introduit de l'oxygène sous une pression de 500 Torr. On attend que l'accroissement de masse atteigne une valeur constante que l'on mesure. Des expériences préalables effectuées à diverses températures sur des solides de teneurs variables en molybdène et cobalt montrent que la quantité d'oxygène fixée passe toujours par un maximum vers 300°C. Toutes les mesures décrites ci-dessous sont, par conséquent, faites à 300°C.

Résultats. — Les nombres d'atomes-grammes de cobalt déposé, de molybdène déposé et d'oxygène absorbé, rapportés à 1 g de solide sont désignés respectivement par (Co), (Mo) et (O),

Pour une série d'échantillons comportant seulement du cobalt, l'absorption d'oxygène est proportionnelle à la quantité de cobalt déposée. Le coefficient de proportionnalité α est compris entre 1,27 et 1,33. De même pour des échantillons comportant seulement du molybdène : le coefficient de proportionnalité β est compris entre 1,40 et 1,60.

Pour une série d'échantillons ayant un nombre constant d'atomes de cobalt, la courbe représentative de (O) en fonction de (Mo) se compose de deux segments de droite AB et BC de pentes différentes (*fig.* 1). Quelle que soit la teneur en cobalt, le segment BC est sensiblement aligné avec l'origine des coordonnées. De plus, la rupture de pente au point B se produit toujours pour (Mo)/(Co) = 4 (*fig.* 2).

Discussion. — *Cas du cobalt seul.* — L'absorption par atome de cobalt est constante, indépendante de la concentration superficielle en cobalt. On en déduit que, dans les conditions opératoires adoptées, tous les atomes de cobalt sont également accessibles à l'oxydation et à la réduction.

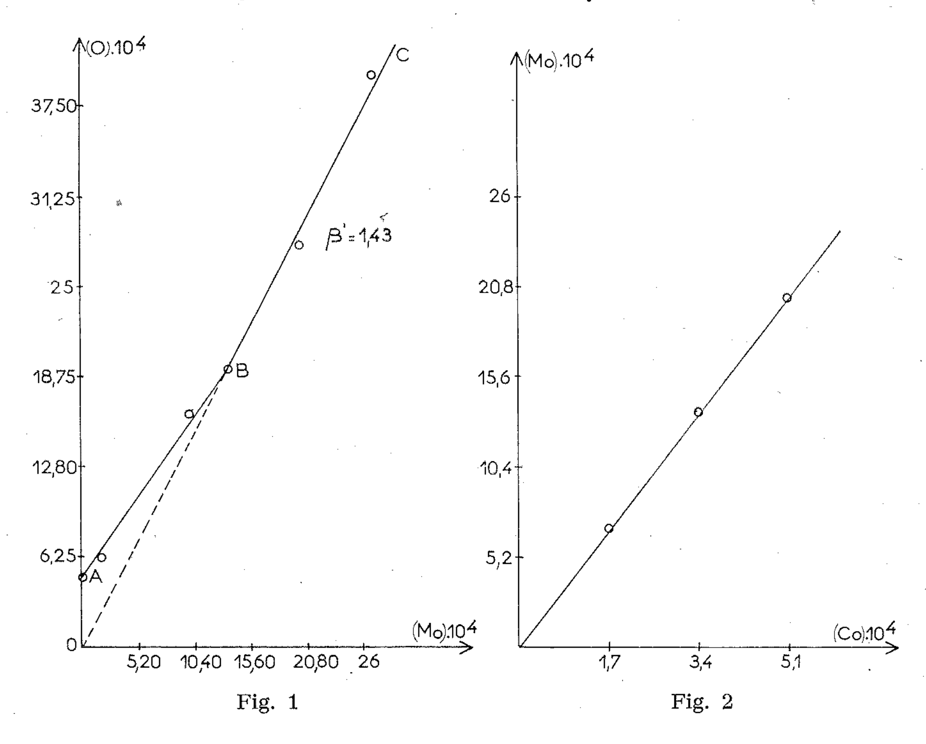


Fig. 1 Fig. 2

L'interprétation la plus probable de la valeur du coefficient α est que, à l'état réduit, le cobalt a le degré d'oxydation zéro [résultat en accord avec Dalmon ([6])] et que la réaction d'oxydation est

$$\text{(1)} \qquad Co + 2/3\ O_2 \rightarrow 1/3\ Co_3O_4$$

A la différence de Lipsch et Schuit ([4]) nous n'avons pas observé la formation de $CoAl_2O_4$.

Cas du molybdène seul. — Comme dans le cas du cobalt, tous les atomes de molybdène sont également accessibles à l'oxydation et à la réduction.

La valeur moyenne du coefficient β ne semble pas correspondre à une phase massive connue. Nous avons affaire soit à un mélange de phases superficielles stœchiométriques [([7]), ([8]), ([9])], soit à des phases non stœchiométriques ([10]).

Cas du cobalt et du molybdène déposés simultanément. — Les segments BC, aux erreurs expérimentales près, sont portés par la droite d'équation $(O) = \beta\ (Mo)$. Le comportement de tels échantillons est donc identique

à celui d'échantillons ne possédant que du molybdène. Par conséquent, dans ce cas, le cobalt est complément masqué aux réactions de réduction et d'oxydation.

Sur un segment AB, lorsque la quantité de molybdène déposé augmente, la dissimulation du cobalt à l'oxydation augmente progressivement.

Au point B il y a juste assez de molybdène pour dissimuler tout le cobalt. Nous pensons que ceci correspond à une espèce superficielle dans laquelle (Mo)/(Co) = 4.

Cette espèce a pu se former dans la solution d'imprégnation, l'anion tétramolybdique étant présent dans les conditions de pH où nous nous trouvons ([11]) et s'associant à un cation Co^{2+}.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

([1]) P. C. H. Mitchell, *The Chemistry of some hydrodesulfuration catalysts containing molybdenum*, Climax Molybdenum Compagny-Ltd, London, 1967.

([2]) J. T. Richardson, *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 1964, p. 154.

([3]) J. H. Ashley et P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, (A) : I. 1968, p. 2821; II. 1969, p. 2730.

([4]) J. M. J. G. Lipsch et G. C. A. Schuit, *J. Catal.* : I. 15, 1969, p. 163; II. 15, 1969, p. 174.

([5]) J. E. Germain, M. Ostyn et J.-P. Beaufils, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 686.

([6]) J.-A. Dalmon, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1971.

([7]) Guichard, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 105.

([8]) Chaudron, *Ann. Chim.*, (9), 16, 1921, p. 221.

([9]) J.-M. Dunoyer, *Ann. Chim.*, (12), 6, 1951, p. 165.

([10]) Funaki Ogawa, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 18, 1950, p. 198.

([11]) P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson et Cie, Paris, 1969, p. 240.

Laboratoire de Catalyse,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales atomiques et exposants.*
Note (*) de M. **Bernard Tsapline**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les exposants des orbitales atomiques simples sont déduits de fonctions Hartree-Fock en tenant compte simultanément des poids à courte et grande distances de ces dernières.

1. Introduction. — Dans plusieurs mémoires récents consacrés à l'étude des propriétés intrinsèques des orbitales de Slater (STO) et de leurs approximations gaussiennes, l'auteur [1] a, d'une part, incontestablement montré que les valeurs moyennes de l'espace des impulsions associées aux STO vérifient une relation de symétrie fondamentale et, d'autre part, discuté et supputé les avantages possibles de construire les développements gaussiens des STO selon ce critère. Nous utilisons, dans cette Note, cette relation de symétrie pour déduire, des représentations Hartree-Fock traditionnelles, les exposants pour orbitales atomiques simples. Les notations utilisées ici sont identiques à celles de nos communications précédentes.

2. Orbitales exponentielles simples. — Il y eut plusieurs règles proposées pour estimer la constante d'écran effective α afin de simuler chaque orbitale atomique par une simple exponentielle définie par

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = N(\alpha, n)\, r^{n-1} \exp(-\alpha r)\, S_l^m(\theta, \varphi).$$

Nous référons le lecteur aux travaux originaux de Slater [2], Pauling [3], Clementi [4], Burns [5], Cusachs [6] et cette liste n'est certainement pas exhautive. Généralement le degré de liberté de n n'est pas utilisé. Ces valeurs sont quelque peu arbitrairement choisies dans les calculs moléculaires bien qu'évidemment il serait préférable de traiter ces exposants comme des paramètres, la valeur desquels serait optimisée.

Récemment il y eut une autre approche [7] où l'on chercha à représenter avec autant de précision que possible, par une seule STO, une certaine région de recouvrement définie par des orbitales Hartree-Fock appropriées [8]. Les fonctions Hartree-Fock, on le sait, exagèrent les propriétés physiques à grandes distances et utiliser de tels exposants peut conduire à des mécomptes facheux; ainsi, Van der Avoird le fit-il au mépris de résultats expérimentaux [*cf.* réf. [31] de sa thèse [9]].

Enfin on peut déduire un paramètre effectif des représentations Hartree-Fock à l'aide des $\langle r^t \rangle$. Ceci n'a rien d'abscons. D'aucuns s'étonneront donc de trouver un chapitre entier sur ce sujet dans tel

livre [10]. On notera, à l'encontre de ce procédé, une critique flagrante : la correspondance $[\alpha, \text{STO}] \rightarrow \langle r^t \rangle_{\text{HF}}$ n'est *pas* bi-univoque car les valeurs moyennes de l'espace de configuration ne dépendent que du nombre pseudo-quantique n. Les $\langle p^s \rangle$ en revanche annihilent cette ambiguïté.

3. VALEURS MOYENNES DE L'ESPACE DES IMPULSIONS. — Nous n'intriquerons pas l'utilisation des $\langle p^s \rangle$ pour déduire un α effectif. Notre but essentiel dans cette courte Note n'est certainement pas de contribuer à l'embrouillamini existant en présentant de nouvelles séries de règles ou en répertoriant nombre de constantes d'écran, valeurs moyennes ou autres paramètres. Cependant, on notera des règles présentées au paragraphe second, soit leur empirisme, soit leur insistance à ne reproduire, avec plus ou moins de précision, que le comportement à grande distance des orbitales atomiques. L'inaptitude de certains de ces exposants a été clairement établie à de nombreuses reprises et des altérations plus ou moins importantes jalonnent la littérature [11]. L'allure des fonctions n'est pas accessoire quand on évalue certaines intégrales moléculaires, telles celles qui impliquent l'opérateur énergie cinétique. Pour atténuer cette insuffisance une subtilité, maintenant bien reconnue, consiste à utiliser un facteur multiplicatif moléculaire supérieur à l'unité.

Ici nous désirons généraliser l'utilisation d'une relation particulièrement simple entre les $\langle p^s \rangle$, à savoir :

$$(1) \qquad \alpha = f(s) = \left[\frac{\langle p^s \rangle}{\langle p^{2-s} \rangle}\right]^{\frac{1}{2s-2}}, \qquad \text{avec} \quad -2n-1 < s < 2n+3.$$

En examinant cette équation nous concluons immédiatement que les couples des puissances possibles sont symétriques par rapport à l'unité. Il s'ensuit que les comportements à courte et grande distances sont *simultanément* pris en considération pour s choisi grand.

Nous avons appliqué l'équation (1) pour les orbitales $2p$ de quelques atomes. Les divers moments ont été calculés avec les fonctions Hartree-Fock de Clementi [8]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau. Nous avons inclus, à titre de comparaison, les constantes d'écran obtenues avec divers autres procédés.

3. DISCUSSION. — Nos exposants sont dans l'ensemble supérieurs à ceux de Clementi, déterminés par variation de l'énergie. Ceci s'explique très bien. On déduit aisément de la courbe $\langle p^s \rangle$ de s [figure 1 de la réf. [1a]], compte tenu des propriétés d'homogénéité des valeurs moyennes [1e] que $f(s)$ est une fonction croissante. Il s'ensuit que nos exposants, $f(4)$, sont pratiquement tous supérieurs à ceux de Clementi car ces derniers correspondent approximativement, en appliquant le théorème du viriel, à $f(2)$.

TABLEAU

Constantes d'écran effectives pour les orbitales 2 p de quelques atomes

	$\sqrt[6]{\langle p^4 \rangle / \langle p^{-2} \rangle}$	Slater (2)	Burns (5)	Clementi (4)
Bore................	1,257	1,30	1	1,2107
Carbone...........	1,638	1,625	1,325	1,5679
Azote..............	1,945	1,95	1,65	1,9170
Oxygène...........	2,285	2,275	1,975	2,2266
Fluor..............	2,61	2,60	2,30	2,5500
Néon...............	2,96	2,925	2,625	2,8792
Sodium.............	3,47	3,425	3,125	3,4009
Magnésium..........	3,97	3,925	3,625	3,9129
Aluminium..........	4,50	4,425	4,125	4,4817
Silicium............	4,98	4,925	4,625	4,9725
Phosphore..........	5,47	5,425	5,125	5,4806
Soufre..............	5,97	5,925	5,625	5,9885
Chlore..............	6,50	6,425	6,125	6,4997
Argon...............	6,98	6,925	6,625	7,0041

Si le choix, pour un atome donné, de paramètres effectifs n'influe que très peu ou nullement sur les caractéristiques physiques de celui-ci [profil Compton (12), facteurs de structure (13), etc.], il n'en est pas de même pour les molécules. Nous avons montré récemment (1e) que l'utilisation d'orbitales « équilibrées » conduisait, dans le cas simple de la molécule d'hydrogène, à une clarification des facteurs de multiplication extrinsèque et, comparativement, à une meilleure énergie de liaison. On peut espérer qu'utiliser des exposants déduits de l'équation (1) pour les autres orbitales conduira également à des compromis aussi satisfaisants.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) B. TSAPLINE : (*a*) *Chem. Phys. Lett.*, 6, 1970, p. 596; (*b*) *Ibid.*, 11, 1971, p. 75; (*c*) *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1164; (*d*) *Ibid.*, 274, série C, 1972, p. 944; (*e*) *Ibid.*, 276, série C, 1973, p. 253.

(2) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

(3) L. PAULING et J. SHERMAN, *Z. Krist.*, 81, 1932, p. 1.

(4) E. CLEMENTI et D. L. RAIMONDI, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2686.

(5) G. BURNS, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1521.

(6) H. S. ALDRICH, *Chem. Phys. Lett.*, 12, 1971, p. 197.

(7) L. C. CUSACHS, D. G. CARROLL, B. L. TRUS et S. P. MC GLYNN, *Intern. J. Quantum Chem.*, 1 S, 1967, p. 423.

(8) E. CLEMENTI, *IBM J. Res. Devel.*, suppl., 9, 1965, p. 2.

(9) A. VAN DER AVOIRD, *Thèse de Doctorat*, 1968, Vlaardingen, Pays-Bas, p. 95 et suiv.

(10) L. C. CUSACHS et J. H. CORRINGTON, in : O. SINANOGLÙ et K. WIBERG, *Sigma molecular orbital theory*, 1970, Yale University Press, New Haven.

(11) R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4495.

(12) B. TSAPLINE, *Cah. Phys.*, 194, 1966, p. 377.

(13) M. ROUX, B. TSAPLINE, M. ROUAULT et C. TAVARD, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 634.

Institut für Physikal. Chemie
und Elektrochemie,
Abt. Theoret. Chemie,
75 *Karlsruhe,*
Kaiserstrasse 12.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul des moments dipolaires à l'aide de la méthode de Hückel généralisée.* Note (*) de M. **Alain Botrel**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude des résultats obtenus à l'aide de la méthode E. H. T. sur les séries des benzènes substitués et des méthanes substitués permet de conclure à la possibilité d'utiliser cette technique pour le calcul des moments dipolaires. Les conditions d'utilisation de la méthode sont précisées.

Il a été souvent remarqué que la méthode de Hückel généralisée ou méthode E. H. T. (« Extended Hückel Theory ») conduisait à des résultats erronés quant à la distribution électronique, les charges, positives ou négatives, étant systématiquement exagérées.

Toutefois, A. Pullman [1] a fait remarquer que les moments dipolaires calculés à l'aide des méthodes CNDO/2 ou I. E. H. T. (« Iterative Extended Hückel Theory ») étaient sensiblement colinéaires à ceux que l'on peut obtenir à l'aide de la méthode E. H. T.; cependant, les modules des moments calculés par cette dernière apparaissent systématiquement trop élevés. De plus D. B. Boyd [2] a soutenu l'opinion selon laquelle la distribution électronique issue du calcul E. H. T., bien qu'exagérée, semblait plus cohérente avec les observations chimiques que certains résultats obtenus à l'aide de la méthode CNDO/2 pourtant plus élaborée.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'hypothèse suivante : la densité électronique vraie peut se déduire de la densité électronique calculée par la méthode E. H. T. en réduisant les exagérations par une sorte d'homothétie. Par exemple, le moment dipolaire vrai pourrait se déduire du moment calculé par la méthode E. H. T. à l'aide d'une relation simple.

$$(1) \qquad \vec{\mu}_{\text{exp}} = \text{K}\,\vec{\mu}_{\text{calc (EHT)}} \qquad \text{avec} \quad \text{K} < 1$$

où la constante K serait indépendante de la série chimique envisagée.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé de la façon suivante :

— A l'aide d'une série de composés dont les géométries moléculaires et les moments dipolaires ont fait l'objet de déterminations expérimentales précises, nous avons évalué la constante K, déterminé sa variance et estimé l'erreur probable commise. Cette opération, qui revient à une sorte d'étalonnage a été effectuée sur les dérivés monosubstitués du benzène.

— La transférabilité de la constante K a été vérifiée en comparant les moments dipolaires évalués à l'aide de la relation (1) avec les moments expérimentaux pour un certain nombre de composés n'appartenant pas à la série benzénique.

Tous nos calculs ont été conduits selon la formulation originale de R. Hoffmann [3].

Les paramètres $H_{ii}(ns)$ et $H_{ii}(np)$ sont les paramètres classiques introduits habituellement dans le cadre de la méthode E. H. T. [(4), (5)], mis à part les paramètres des oxygènes des groupements carbonyles (6).

Les géométries utilisées sont les géométries expérimentales [(7), (8), (9)].

Le moment dipolaire E. H. T. est bien entendu calculé en tenant compte de la contribution des charges atomiques (μ_{at}) et de celle des dipôles atomiques (μ_{sp}).

Les résultats obtenus sur la série benzénique C_6H_5—X sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I

X	μ_{calc} (D)	μ_{exp} (D)	K
—H	0	0	–
—NO_2	9,96	4,20	0,422
—NH_2	3,05	1,48	0,485
—OH	3,51	1,45	0,413
—CN	9,78	4,39	0,449
—CH_3	1,14	0,37	0,325
—F	3,85	1,57	0,408
—Cl	3,60	1,67	0,464
—Br	3,56	1,71	0,480
—CHO	6,87	2,92	0,425
—COOH	3,73	1,61	0,432

On en tire immédiatement :

$$K = 0,43 \pm 0,02$$

avec une déviation standard sur K = 0,015.

On peut également vérifier la relation (1) à l'aide d'une droite de régression linéaire : $y = ax + b$. Il vient

$$\mu_{exp} = 0,434\, \mu_{calc} + 0,006,$$

avec un coefficient de régression $r = 0,996$.

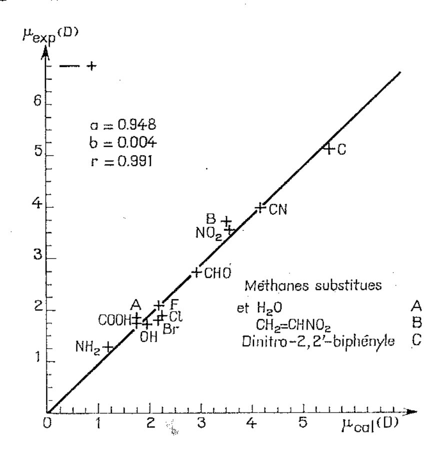
On constate que le terme b est pratiquement négligeable.

Tableau II

X	$\mu_{calc} = K\, \mu_{calc\,(EHT)}$ (D)	μ_{exp} (D)
CH_3—H	0	0
CH_3—NO_2	3,57	3,54
CH_3—NH_2	1,20	1,28
CH_3—OH	1,95	1,71
CH_3—CN	4,18	3,97
CH_3—F	2,19	2,07
CH_3—Cl	2,24	1,87
CH_3—Br	2,18	1,80
CH_3—CHO	2,94	2,72
CH_3—COOH	1,76	1,74
H_2O	1,77	1,84
CH_2=CH—NO_2	3,51	3,70
$C_{12}H_8N_2O_4$	5,52	5,10

Cette détermination de la constante K étant acquise, restait à étudier sa transférabilité.

Les résultats obtenus (sur les dérivés du méthane CH_3-X auxquels nous avons ajouté les molécules d'eau, de nitroéthylène et de dinitro-2.2'-biphényle) sont regroupés dans le tableau II.



La droite de régression linéaire est alors :

$$\mu_{exp} = 0,948\ \mu_{calc} + 0,004$$

avec un coefficient de régression $r = 0,991$.

On constate donc que le coefficient b reste négligeable et le coefficient a est sensiblement égal à l'unité.

La figure permet d'apprécier la valeur de l'accord entre moments expérimentaux et calculés.

D'autres calculs sont en cours au laboratoire. Néanmoins, il nous semble que les résultats présentés ci-dessus, tout en confirmant les remarques de A. Pullman et D. B. Boyd, apportent un support significatif à notre hypothèse.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) A. Pullman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 158, 1969, p. 65.
(2) D. B. Boyd, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 23, 1972, p. 383.
(3) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.
(4) J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 420.
(5) R. Hoffmann, G. Zeiss et G. W. Van Dine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1485.
(6) A. Botrel et C. R. Guérillot, *Comptes Rendus* (à paraître).
(7) *Interatomic Distances* (Supplément), London : Chemical Society Edts, 1965.
(8) H. D. Hess, A. Bauder et H. H. Gunthard, *J. Mol. Spectroscopy*, 22, 1967, p. 208.
(9) A. C. Littlejohn et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2552.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes,
148, *avenue du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le chlorochromate de magnésium.* Note (*) de Mlle Viviane Lepingle, MM. Gérard Palavit et Serge Noël présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs isolent le chlorochromate de magnésium à neuf molécules d'eau. Ils en étudient la déshydratation et proposent une valeur approchée de son enthalpie. Le spectre infrarouge complété par le spectre Raman à basse température permet de conclure, par comparaison, à la présence de l'ion CrO_3Cl^-.

L'étude des halogénochromates s'avère particulièrement intéressante dans la mesure où elle permet une comparaison avec les halogénosulfates dont nous avons entrepris précédemment l'étude [1]. Les travaux portant sur la préparation des fluorochromates et chlorochromates sont très anciens [[2], [3], [4]] et, seulement une étude spectroscopique a été abordée récemment pour les sels de potassium [[5], [6]] qui sont, avec ceux d'ammonium, pratiquement les seuls à cristalliser anhydres. Nous avons été conduits à nous intéresser plus particulièrement aux chlorochromates divalents : nous avons choisi le cation magnésium, composé dans lequel la présence de molécules d'eau devrait apporter des modifications des propriétés tant chimiques que physiques par rapport aux sels anhydres.

La méthode la plus fréquemment utilisée pour préparer les chlorochromates alcalins, en particulier le sel de potassium, consiste à faire réagir une solution concentrée de HCl sur le bichromate, suivant :

$$\text{(I)} \qquad Cr_2O_7^{--} + 2\,Cl^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CrO_3Cl^- + H_2O;$$

malheureusement, cette méthode ne s'avère pas complètement satisfaisante pour préparer le chlorochromate de magnésium : il est préférable d'utiliser l'action du chlorure de magnésium sur une solution d'anhydride chromique dans l'acide chlorhydrique concentré, solution dans laquelle on peut admettre la présence *in situ* de l'espèce $HCrO_3Cl$, suivant :

$$\text{(II)} \qquad 2\,HCrO_3Cl + MgCl_{2\,\text{hydraté}} \rightarrow Mg\,(CrO_3Cl)_{2\,\text{hydraté}} + 2\,HCl,$$

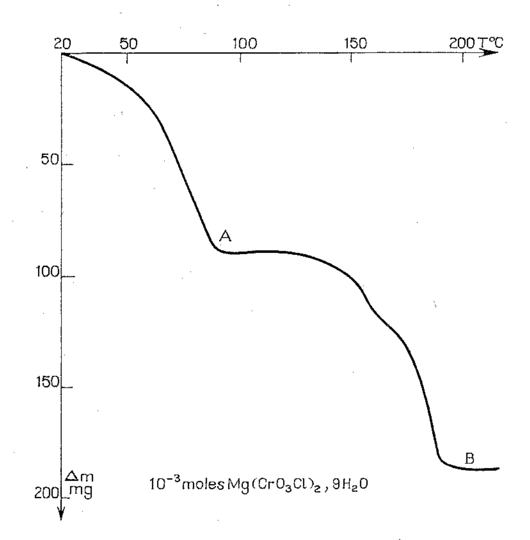
analogue à la réaction bien connue de préparation des chlorosulfates divalents [1] :

$$\text{(III)} \qquad 2\,HSO_3Cl + MCl_2 \rightarrow M\,(SO_3Cl)_2 + 2\,HCl.$$

Le chlorure de magnésium hydraté ($MgCl_2$, 6 H_2O) est dissous à saturation dans l'eau distillée à 60°C environ; cette solution refroidie dans la glace, donc sursaturée à 0°C, est ajoutée goutte à goutte à la solution de CrO_3 dans HCl maintenue sur la pastille frittée d'un réacteur par une légère surpression d'azote; l'ensemble est agité par un barreau magnétique. Lorsque les quantités stœchiométriques ont été mises en contact, le réacteur est refroidi lentement jusque — 10°C environ : il apparaît

un solide jaune orangé que nous séparons du milieu réactionnel par filtration et séchons à température ambiante sous une pression de 20 mm de mercure.

Le diffractogramme X du résidu est différent de celui du chlorure de départ; l'analyse montre que les rapports Cl^-/Cr^{VI} sont très voisins de 1, Mg^{2+}/Cr^{VI} proches de 1/2 et H^+/Cr^{VI} voisin de 2. Le bilan pondéral calculé avec une formule du type $Mg(CrO_3Cl)_2$, $9 H_2O$ diffère de moins de 2 % avec le bilan théorique.



Thermolyse de $Mg(CrO_3Cl)_2$, $9 H_2O$.

Pour étudier sa stabilité, nous avons soumis le solide à une thermolyse en régime dynamique, nous avons opté pour une vitesse de chauffe de 12,5°C/h. Sur la courbe, on observe une première perte de masse entre 20 et 95°C, suivie d'un palier A; à partir de 120°C, une deuxième perte s'amorce et se poursuit jusque 200°C pour atteindre ensuite un palier B, où subsiste un résidu de destruction du chlorochromate. Un dosage est effectué au palier A : il fait apparaître que la première perte correspond uniquement à un départ d'eau; l'analyse du composé obtenu en A est en très bon accord avec une formule du type $Mg(CrO_3Cl)_2$, $4 H_2O$. Donc il a été impossible d'atteindre le chlorochromate anhydre par cette méthode et la première perte de masse correspond à la réaction

$$\text{(IV)} \qquad Mg(CrO_3Cl)_2,\ 9 H_2O \rightarrow Mg(CrO_3Cl)_2,\ 4 H_2O + 5 H_2O.$$

Une étude de l'enthalpie de la réaction de déshydratation (IV) est en cours, mais une méthode approchée utilisant l'exploitation de la courbe thermogravimétrique peut permettre d'atteindre une valeur approximative du résultat; cette méthode approchée est proposée par Stepin et coll. ([7])

pour la détermination de l'enthalpie de dissociation des solides, la dissociation étant du type

(V) AB (solide) $\rightleftharpoons$ A (solide) + B (gaz);

elle permet de tracer $\log m = f(10^3/T)$, m étant la perte de masse enregistrée à la température T. La pente de la droite obtenue, égale à $-\Delta H\, d/4{,}575$ permet donc d'atteindre la variation d'enthalpie liée au seul départ de l'eau. Le résultat obtenu par ce calcul approché donne pour ΔH la valeur + 12,7 kcal/mole de $Mg(CrO_3Cl)_2$, 9 H_2O.

Comme nous avons préparé un composé qui répond à la formule $Mg(CrO_3Cl)_2$, 9 H_2O, il nous a semblé intéressant d'établir d'abord la présence de l'ion CrO_3Cl^- et aussi d'essayer de mettre en évidence les différentes espèces d'eau qui sont contenues dans la molécule, par exemple eau d'hydratation et eau de complexation; c'est pourquoi nous avons abordé une étude par spectroscopie moléculaire : en effet, une étude en absorption infrarouge et en diffusion Raman a été entreprise par Stammreich [5] sur $KCrO_3Cl$ et $KCrO_3F$; plus récemment, Carter et Bricker [6] ont proposé également une attribution pour le chlorochromate de potassium.

Le groupe de symétrie de l'ion CrO_3Cl^- isolé est C_{3v}; cependant, dans le composé à l'état solide, cet ion est tributaire de son environnement et placé dans un site de symétrie donnée que nous ne connaissons pas puisque nous n'avons pas encore établi la structure de $Mg(CrO_3Cl)_2$, 9 H_2O par cristallographie; néanmoins, comme le groupe de site est considéré comme un sous-groupe du groupe moléculaire [8], il ne peut posséder une symétrie supérieure à C_{3v}. Dans l'état actuel de l'avancement de ce travail, nous ne pouvons retenir que ce modèle, pour effectuer la comparaison avec les résultats des auteurs cités précédemment.

Les spectres infrarouges sont réalisés avec un spectromètre « Perkin-Elmer » 457 et avec un interféromètre « Coderg » pour les basses fréquences.

Le tableau présente les fréquences observées pour $Mg(CrO_3Cl)_2$, 9 H_2O avec en regard les résultats de Stammreich [5] obtenus avec le chlorochromate de potassium à l'état solide et l'attribution proposée par ce dernier.

Dans ce tableau ne sont reportées que les fréquences inférieures à 1000 cm^{-1}, c'est-à-dire qu'il s'agit essentiellement des fréquences dues au groupement CrO_3Cl.

Pour la discussion nous pouvons utiliser les résultats proposés en absorption et en diffusion, en nous bornant à l'hypothèse du modèle C_{3v} : ainsi, pour les vibrations de valence, nous retrouvons la vibration d'élongation symétrique de la liaison Cr—O (ν_1) à 900 cm^{-1} et antisymétrique (ν_4) à 950 cm^{-1}, alors que par exemple, Stammreich [5] donne 915 cm^{-1} pour ν_1 et 963-948 cm^{-1} pour ν_4; pour l'élongation symétrique Cr—Cl (ν_2) nous pensons pouvoir considérer qu'elle se situe à 475 cm^{-1} : quant aux

TABLEAU

$Mg(CrO_3Cl)_2, 9 H_2O$ (infrarouge)	$KCrO_3Cl$ (solide, infrarouge) ([5])		Attribution ([5])
955 m	963	v. s	ν_4 (E)
950 F	948	v. s	
900 f	914	s	ν_1 (A_1)
840 tf	–		
–	735	v. w	$\nu_2 + \nu_3$ ($A_1 \times A_1$)
715 F	726	v. w	2 ν_5 (E_2)
475 f	438	s	ν_2 (A_1)
–	378	w	ν_5 (E)
–	364		
249	–		ν_6 (E)
223	–		
208	–		
189	–		

vibrations de déformation des angles O—Cr—O, qui doivent se retrouver entre 300 et 370 cm^{-1}, nous n'avons pu les mettre en évidence dans notre spectre infrarouge; par contre, en utilisant la diffusion Raman avec une platine permettant l'étude à basse température, car l'énergie émise par le laser détruit lentement l'échantillon, nous avons pu obtenir entre 373 et 368 cm^{-1} une raie attribuable à la déformation antisymétrique de l'angle O—Cr—O (ν_5) et vers 310 cm^{-1}, une fréquence que l'on peut attribuer à la déformation symétrique (ν_6); cependant cette dernière étant très faible, il est difficile de conclure indubitablement à ce propos. La vibration δ_{as} O—Cr—Cl (ν_6) est observée à 213 cm^{-1} en diffusion Raman, ce qui est confirmé par la technique interférométrique.

En ce qui concerne les vibrations dues à la présence de l'eau, nous obtenons bien les bandes classiques situées vers 3 000 cm^{-1}, bandes très larges, vers 2 250 et 1600 cm^{-1}, mais l'état d'avancement du travail ne nous permet pas encore de prendre position quant à leur attribution. Nous la proposerons ultérieurement.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

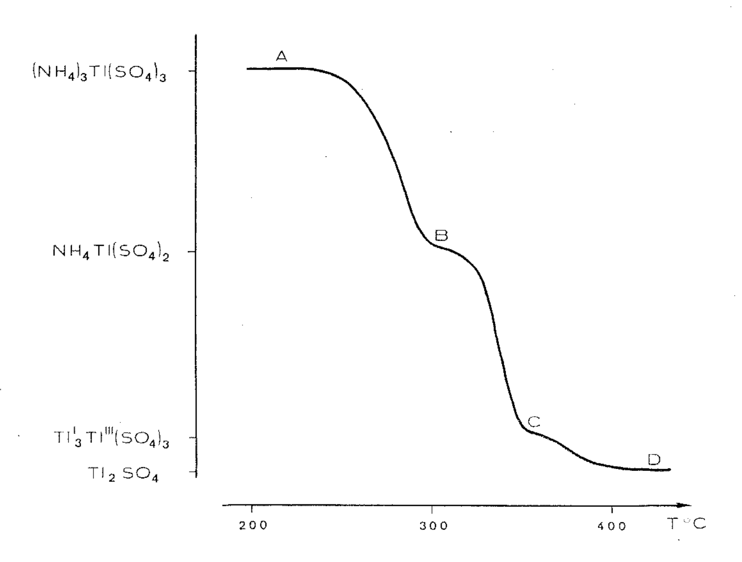
(1) NOËL, PALAVIT et FISCHER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1044.
(2) PELIGOT, *Ann. Chem. Phys.*, 52, 1833, p. 267.
(3) PRÄTORIUS, *Leib. Ann.* 201, 1880, p. 1.
(4) LÖWENTHAL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 6, 1894, p. 355.
(5) STAMMREICH, SALA et KAWAÏ, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 226.
(6) CARTER et BRICKER, *Spectrochim. Acta*, 27, 1971, p. 825.
(7) STEPIN, ALLAKHVERDOV et SEREBRENNIKOVA, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43, 1969, p. 1377.
(8) HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 8.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de thallium III : les sulfates* $NH_4Tl(SO_4)_2$ *et* $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen du système $(NH_4)_2SO_4$-$Tl_2(SO_4)_3$ a permis de mettre en évidence les sels $NH_4Tl(SO_4)_2$ et $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$. Ce dernier existe sous deux formes, la variété haute température est de symétrie rhomboédrique (paramètres de la maille hexagonale $a = 15{,}64 \mp 0{,}03$ Å et $c = 9{,}21 \mp 0{,}02$ Å). Son évolution thermique est étudiée et le sulfate acide $Tl^I_3H(SO_4)_2$ est isolé.

Dans le cadre de nos travaux sur le sulfate de thallium III [(1), (2)], nous avons entrepris l'étude des sulfates doubles de thallium et d'ammonium, isolés dans le système $(NH_4)_2SO_4$-$Tl_2(SO_4)_3$. Le sulfate de thallium III est obtenu par chauffage vers 200° du sulfate acide $HTl(SO_4)_2$,



4 H_2O (2). Des mélanges, contenant $(1 - x)\, Tl_2(SO_4)_3$ et $x\,(NH_4)_2SO_4$ sont chauffés pendant 2 jours à 220°C, en tubes scellés sous vide. L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence deux composés qui apparaissent purs pour $x = 0{,}5$ et $x = 0{,}75$. A ces valeurs correspondent les formules $NH_4Tl(SO_4)_2$ et $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$, l'analyse chimique confirmant que le thallium reste au degré d'oxydation 3. L'alun anhydre $NH_4Tl(SO_4)_2$, de symétrie rhomboédrique, a déjà été obtenu par cristallisation à 20°C d'une solution contenant du sulfate d'ammonium et du sulfate acide de thallium III (3).

Le tableau I rassemble les données cristallographiques du sulfate double $\alpha (NH_4)_3 Tl (SO_4)_3$. La courbe (*voir* figure) représente son évolution thermique, sous atmosphère d'oxygène, lors du chauffage à 25° C/h, de 10^{-4} mole.

TABLEAU I

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
8,552	tf	2,914	mF	2,164	m
7,851	TF	2,899	f	2,146	m
7,503	TF	2,882	m	2,128	f
5,784	f	2,845	m	2,112	f
4,478	F	2,813	m	2,093	f
4,395	m	2,800	m	2,067	tf
4,326	mF	2,697	mF	2,052	tf
4,282	mF	2,676	tf	2,028	f
3,931	m	2,650	f	2,014	f
3,794	mF	2,612	m	1,957	m
3,767	m	2,579	mF	1,937	m
3,708	mF	2,509	m	1,900	mF
3,578	f	2,504	m	1,885	f
3,479	m	2,310	f	1,851	mF
3,447	f	2,290	f	1,807	f
3,411	F	2,264	m	1,790	f
3,351	tf	2,243	tf	1,753	f
3,318	tf	2,210	m	1,737	m
3,153	m	2,199	f	1,728	f
2,955	mF	2,180	m	1,674	m

Le terme final de la décomposition à 420°C est le sulfate de thallium I. Les composés isolés aux paliers B et C sont, d'après les analyses chimiques et radiocristallographiques $NH_4Tl (SO_4)_2$ et $Tl^I_3Tl^{III} (SO_4)_3$ déjà signalé [1].

L'analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à régulation de température confirme le mécanisme de la décomposition, et permet d'expliquer la réaction endothermique, réversible, observée en A. T. D. à 55°C avant toute dégradation : il s'agit en effet du passage en une forme haute température $\beta (NH_4)_3Tl (SO_4)_3$ isomorphe de $\beta Tl^I_3Tl^{III} (SO_4)_3$. Cette variété β appartient au système rhomboédrique, les paramètres sont :

$$a = 9{,}54 \pm 0{,}02 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \alpha = 110^\circ 8'$$

pour la maille rhomboédrique et

$$a = 15{,}64 \pm 0{,}03 \text{ Å}, \quad c = 9{,}21 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante.

Il faut remarquer que pour la même vitesse de chauffe, le mécanisme de la dégradation est différent si l'on s'écarte des conditions précédentes. En effet, dès que la masse est supérieure à 10^{-4} mole, la courbe d'A. T. G. ne présente plus qu'un seul palier vers 300°C avant l'obtention de Tl_2SO_4.

L'analyse chimique du produit isolé révèle l'absence d'ammonium et montre que tout le thallium est à l'état d'oxydation I (rapport $Tl/SO_4 \simeq 1,5$). La diffraction X donne un spectre (tableau II) voisin de celui du sulfate acide de potassium $K_3H(SO_4)_2$ ([4]). Ces résultats nous permettent de dire qu'il s'agit de $Tl_3H(SO_4)_2$. Ce composé se retrouve dans l'étude du système Tl_2SO_4-H_2SO_4 : des mélanges chauffés à 120° confirment son existence bien qu'il soit difficile de l'obtenir pur exactement pour la composition $3\,Tl_2SO_4$, H_2SO_4. Il fond vers 230°C et évolue, par chauffage, directement en Tl_2SO_4.

TABLEAU II

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
7,462	tf	2,335	mF	1,656	f
5,040	F	2,318	mF	1,554	f
4,691	f	2,224	F	1,510	f
3,782	F	2,033	m	1,484	m
3,705	f	1,936	mF	1,459	m
3,364	TF	1,895	m	1,423	f
2,974	TF	1,833	m	1,405	f
2,557	mF	1,779	F	1,381	f
2,507	m	1,714	mF	1,357	m
2,461	m	1,678	m	1,320	m

Le passage par le sulfate acide $Tl^{I}_3H(SO_4)_2$ s'explique par la réduction due à l'ammoniac libéré. Cette réduction est ici possible par suite de la mauvaise diffusion du gaz formé, liée à la masse plus grande de produit.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) J. Tudo, M. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1842.
(2) J. Tudo, M. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2070.
(3) Pannetier, Mandoli et Herpin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(4) Silber et Avinens, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3923.

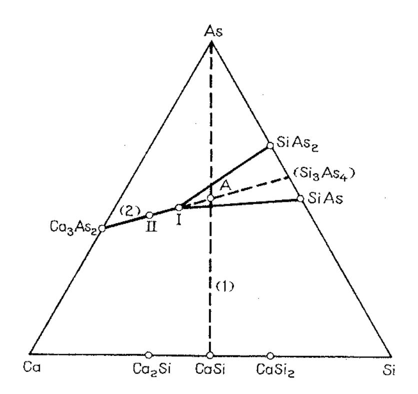
Institut Universitaire
de Technologie,
80000 *Amiens*
et
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Ca-Si-As. *Les composés* $Ca_{10}Si_7As_{16}$ *et* Ca_4SiAs_4. Note (*) de Mlle **Mireille Guigueno**, MM. **Jean Guyader** et **Jean Lang**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le système Ca-Si-As, nous avons mis en évidence deux phases ternaires $Ca_{10}Si_7As_{16}$ et Ca_4SiAs_4. Nous avons précisé leur mode de préparation à l'état pur et étudié quelques-unes de leurs propriétés. L'examen de monocristaux montre que $Ca_{10}Si_7As_{16}$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres $a = 7,134$ (5) Å, $b = 17,651$ (10) Å, $c = 7,267$ (5) Å, $\beta = 111,74°$ (5) et Ca_4SiAs_4 dans le système cubique avec $a = 12,171$ (4) Å.

Après avoir étudié différents systèmes A^{II}-B^{IV}-C^{V} où C^{V} était l'azote, nous avons voulu remplacer cet élément par l'arsenic ou le phosphore afin d'étudier l'évolution sur les plans chimique et cristallographique des divers produits obtenus.

Trois composés ternaires, $CaSiN_2$, $Ca_5Si_2N_6$ et Ca_4SiN_4 (1) sont connus dans le système Ca-Si-N. Le système Ca-Si-As peut être représenté par un diagramme triangulaire dont les côtés correspondent aux binaires As-Si,



Si-Ca et Ca-As (*fig.*). Le silicium et l'arsenic donnent deux composés, SiAs et $SiAs_2$ [(2), (3)], mais il n'existe pas d'équivalent arsénié de Si_3N_4. De nombreux auteurs ont étudié le système Si-Ca mais la préparation de Ca_2Si, CaSi et $CaSi_2$ est délicate malgré les travaux récents de Gourvès (4) sur le monosiliciure. Les composés du calcium et de l'arsenic sont très mal connus, seul Ca_3As_2 est signalé par Moissan (5).

La synthèse des composés ternaires a été faite soit par action de l'arsenic sur CaSi, soit par chauffage des trois éléments en proportions variables; quels que soient les produits de départ, elle est toujours effectuée dans des tubes de silice scellés sous vide. Leur ouverture, après réaction, a lieu en boîte à gants à cause de l'hygroscopicité des produits obtenus.

Les mélanges d'arsenic et de CaSi, représentés par un point de la droite 1 (*fig.*), réagissent dès 720°C. L'analyse radiocristallographique d'un mixte 2 As-CaSi (point A) décèle, après réaction, la présence d'une phase nouvelle toujours accompagnée de SiAs et $SiAs_2$. Cette phase est attaquée sélectivement par la soude. Son analyse permet de lui attribuer la formule $Ca_{10}Si_7As_{16}$.

Ce composé est représenté par le point I. Il peut être obtenu pur par chauffage à 1000°C durant 24 h d'un mélange approprié des trois éléments. Cette méthode de synthèse directe permet en outre de préparer tout mixte du système et, en particulier, de décrire la droite Ca_3As_2-(Si_3As_4) (droite 2).

$Ca_{10}Si_7As_{16}$ est un daltonide. Ce corps forme des masses noires qui donnent après broyage une poudre rougeâtre relativement stable à l'air mais qui est attaquée rapidement par les acides même dilués avec dégagement d'hydrogène arsénié. En utilisant un mélange de départ contenant un excès d'arsenic (1 Ca-1 Si-4 As), on obtient, après refroidissement à la vitesse de 2,5°C/h du mélange fondu, des cristaux de 0,1 mm de longueur. L'étude des diagrammes obtenus par les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger permet de déterminer la maille monoclinique de $Ca_{10}Si_7As_{16}$:

$$a = 7,134\ (5)\ \text{Å}, \qquad b = 17,651\ (10)\ \text{Å}, \qquad c = 7,267\ (5)\ \text{Å}, \qquad \beta = 111,74^\circ\ (5).$$

Le tableau donne les distances interréticulaires observées et calculées des différents plans *h k l*, déduites du diagramme Debye-Scherrer. L'étude structurale de ce composé est en cours. Il ne lui correspond aucun équivalent dans le système Ca-Si-N, mais il se situe, par sa formulation, entre $CaSiN_2$ et $Ca_5Si_2N_6$.

En faisant varier les proportions relatives des trois éléments (Ca, Si et As) et les températures de réaction, nous n'avons mis en évidence qu'un seul autre composé ternaire de formule Ca_4SiAs_4 (point II). Nous l'obtenons pur en chauffant un mélange de composition 4 Ca-1 Si-4 As à 800°C pendant 24 h.

Ca_4SiAs_4 se présente en masses brillantes qui fournissent une poudre noire. Son hydrolyse est immédiate et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène arsénié.

Par refroidissement contrôlé, à la vitesse de 10°C/h entre 800 et 700°C, et de 2,5°C/h entre 700 et 25°C, nous avons pu préparer des monocristaux dont l'étude structurale est en cours. La maille est cubique avec un paramètre $a = 12,171\ (4)$ Å. Les distances interréticulaires calculées à partir des données du diagramme Debye-Scherrer sont rassemblées dans le tableau.

Ca_4SiAs_4 est instable à toutes les températures où nous l'avons obtenu. Sa décomposition mène à un mélange biphasé selon

$$(1) \qquad 7\ Ca_4SiAs_4 \rightarrow Ca_{10}Si_7As_{16} + 6\ Ca_3As_2.$$

TABLEAU

Diagrammes Debye-Scherrer de $Ca_{10}Si_7As_{16}$ *et* Ca_4SiAs_4 (K_α Cu)

$Ca_{10}Si_7As_{16}$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
$\bar{1}$ 4 1	3,53	3,54	m
0 0 2	3,39	3,37	tf
$\bar{2}$ 0 0	3,33	3,31	tf
$\bar{2}$ 0 2	2,971	2,977	TF
1 4 1			
$\bar{1}$ 6 1	2,634	2,641	tf
2 2 1	2,516	2,509	tf
$\bar{1}$ 5 2		2,521	
0 8 0	2,202	2,204	F
$\bar{1}$ 4 3	2,120	2,120	F
$\bar{3}$ 4 1	2,085	2,090	F
2 0 2	2,017	2,018	F
$\bar{3}$ 5 1	1,967	1,970	tf
$\bar{2}$ 7 2	1,922	1,926	ttf
$\bar{1}$ 6 3	1,872	1,871	tf
0 8 2	1,840	1,845	mf
$\bar{2}$ 8 0		1,835	
$\bar{3}$ 4 3	1,806	1,810	tf
$\bar{2}$ 0 4		1,797	
$\bar{2}$ 8 2	1,770	1,772	F
0 0 4	1,686	1,687	mf
$\bar{4}$ 0 0	1,654	1,654	mf
2 8 2	1,488	1,488	m
$\bar{4}$ 0 4			
$\bar{4}$ 2 4	1,466	1,468	tf
$\bar{1}$ 12 1	1,427	1,429	f
1 12 1	1,381	1,381	mf
0 8 4	1,339	1,339	mf
$\bar{3}$ 4 5			
$\bar{4}$ 8 0	1,323	1,324	mf
$\bar{5}$ 4 3			
3 4 3	1,288	1,287	mf
$\bar{1}$ 12 3	1,256	1,256	f
$\bar{3}$ 12 1	1,250	1,249	mf
$\bar{4}$ 8 4	1,235	1,234	f

Ca_4SiAs_4

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
2 1 0	5,42	5,44	tf
2 1 1	4,96	4,96	tf
2 2 2	3,50	3,51	mf
4 0 0	3,030	3,039	TF
4 1 1	2,855	2,866	mf
3 3 0			
4 2 1	2,649	2,655	mf
4 2 2	2,476	2,482	tf
4 3 1	2,381	2,384	mf
5 1 0			
4 3 2	2,256	2,257	tf
5 2 0			
4 4 0	2,144	2,149	TF
4 3 3	2,080	2,085	tf
5 3 0			
5 4 1	1,875	1,876	f
6 2 2	1,831	1,833	f
5 4 2	1,811	1,812	tf
6 3 0			
4 4 4	1,754	1,755	mF
5 5 0	1,719	1,719	tf
7 1 0			
4 5 3			
6 3 3	1,654	1,654	ttf
5 5 2			
7 2 1			
6 4 3	1,556	1,557	tf
6 5 0			
6 5 1	1,544	1,544	tf
7 3 2			
8 0 0	1,522	1,520	mf
5 5 4	1,495	1,496	f
7 4 1			
8 1 1			
7 4 2	1,463	1,465	mf
8 2 1			
8 2 2	1,431	1,433	tf
6 6 0			
7 4 3	1,414	1,413	mf
7 5 0			
8 3 1			
6 6 2	1,394	1,394	tf
8 3 2	1,385	1,385	tf
6 5 4			
8 4 0	1,359	1,359	m
8 3 3	1,344	1,343	tf
9 1 0			

La vitesse de cette réaction est cependant très lente par rapport à la vitesse de formation de Ca_4SiAs_4. On peut donc éliminer les effets de cette dissociation en effectuant un refroidissement rapide jusqu'à 700°C, température à laquelle la vitesse de la réaction (1) est nulle.

Par sa formule et ses propriétés, Ca_4SiAs_4 présente des analogies avec Ca_4SiN_4.

Une étude préliminaire du système Ca-Si-P révèle l'existence de deux composés isotypes des dérivés arséniés. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les composés $CaSiAs_2$ et $CaSiP_2$ alors que les phases $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$ avec A^{II} = Mg, Zn, Cd, B^{IV} = Si, Ge, Sn et C^{V} = P, As, qui possèdent une structure de type chalcopyrite, sont bien connues ([6]).

(*) Séance du 3 janvier 1973.

([1]) Y. Laurent, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1019.
([2]) T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1232; 21 (2), 1967, p. 593; 23 (1), 1969, p. 331.
([3]) W. Klemm et P. Pirscher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 211.
([4]) A. Gourves, *Thèse 3e cycle*, Rennes, 1970.
([5]) H. Moissan, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 584.
([6]) E. Parthe, *Cristallochimie des structures tétraédriques*, Gordon et Breach, éd., 1972, p. 261 et 262.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R. Structure et Propriétés
de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation de carboxyméthylmannanes hydrosolubles.* Note (*) de Mme Nicole Desveaux et M. François Percheron, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

A partir du mannane de corozo, insoluble dans l'eau, les auteurs ont préparé pour la première fois des dérivés carboxyméthylés hydrosolubles, par une technique comparable à celle utilisée pour la préparation de la carboxyméthylcellulose. Les carboxyméthylmannanes obtenus donnent des solutions très peu visqueuses.

Les mannanes végétals sont des polysaccharides constitués de chaînes linéaires d'unités de D-mannopyrannose combinées par des liaisons β (1-4). Ils présentent donc une grande analogie de structure avec la cellulose, mais leur degré de polymérisation est beaucoup plus faible.

La carboxyméthylcellulose (CMC), dérivé hydrosoluble de la cellulose, fait l'objet de nombreuses applications industrielles, et elle est utilisée comme substrat permettant la détermination de l'activité des cellulases.

Nous avons tenté de solubiliser le mannane de corozo (*Phytelephas macrocarpa* Ruiz et Pav., Palmiers) en préparant des dérivés carboxyméthylés, qui peuvent constituer des substrats intéressants pour l'étude des β-mannanases [1]. La réaction consiste à substituer un ou plusieurs hydroxyles libres des unités d'anhydromannose par traitement avec l'acide monochloracétique en milieu alcalin, selon le schéma

$$\text{Man}(OH)_3 + n\,ClCH_2COOH \xrightarrow{NaOH} \text{Man}\begin{cases}(OH)_{3-n}\\(OCH_2COONa)_n\end{cases} + n\,NaCl.$$

Le mannane a été préparé à partir de noix de corozo, par extraction en milieu alcalin et précipitation par l'éthanol, selon le protocole décrit par Le Dizet [2]. Pour la préparation du carboxyméthylmannane (CMM), nous avons suivi la technique proposée par Klug et Tinsley [3] en y apportant quelques modifications rendues indispensables par la solubilité de la mannane en milieu alcalin.

10 g de mannane sont mis en suspension dans 400 ml d'isopropanol, et 80 ml de solution de soude à 30 % sont ajoutés goutte à goutte, sous agitation, pendant une période de 30 mn; l'agitation est maintenue pendant encore 30 mn, au bout desquelles le mannane est solubilisé dans la phase aqueuse. 14 g d'acide monochloracétique finement pulvérisé sont ajoutés au milieu, et on maintient l'agitation pendant 1 h. Enfin, on porte le mélange, en fiole bouchée, à l'étuve à 60° pendant 4 h. Le milieu réactionnel se sépare en une phase alcoolique limpide, et une phase aqueuse, limpide également, de couleur ambrée, dans laquelle le CMM est solubilisé (alors que dans les mêmes conditions la CMC est insoluble et conserve sa structure fibreuse). Une dialyse sous eau courante est alors indispensable pour éliminer la soude et les sels, puis le polysaccharide substitué est précipité par l'acétone en excès, essoré, et lavé plusieurs fois à l'acétone et séché sous vide, ce qui conduit au sel de sodium du CMM, sous forme d'un produit amorphe, de teinte beige (poids obtenu : 3,38 g).

Nous avons effectué une série de préparations de CMM par ce procédé, en faisant varier la quantité d'acide monochloracétique (de 4 à 24 g pour 10 g de mannane), de façon à obtenir des polysaccharides de degrés de substitution différents. Dans tous les cas, la quantité de soude fut maintenue constante, car elle est nécessaire pour assurer la solubilisation du mannane et sa réactivité vis-à-vis de l'acide monochloracétique.

Nous avons déterminé le degré de substitution (D. S.), ou nombre de substituants par unité anhydromannose, sur les divers CMM. La méthode acidimétrique ([4]) nécessite au préalable un traitement par le méthanol additionné d'acide chlorhydrique, et des lavages par le méthanol neutre, pour obtenir la forme acide du polysaccharide substitué, à partir de son sel de sodium; ce traitement solubilise en grande partie le CMM (alors qu'il convient pour la CMC); le remplacement du méthanol par l'isopropanol n'a pas conduit à des résultats reproductibles, et cette méthode a dû être abandonnée au profit d'une méthode colorimétrique. Par cette méthode, l'acide glycolique (libéré par traitement en milieu acide concentré) est dosé grâce à la coloration qu'il donne avec l'acide chromotropique. Nous avons utilisé la technique de Fleury et coll. ([5]), sur 0,5 ml de solution de CMM à 200 mg/l. Le traitement par l'acide sulfurique concentré, en présence d'acide chromotropique, assure en même temps l'hydrolyse de la fonction éther, et le développement de la coloration, qui est lue à 580 nm. Nous avons vérifié, avant le dosage, que le CMM ne contient que des traces d'acide glycolique libre adsorbé sur le polysaccharide ([6]). Les produits préparés ont un D. S. échelonné entre 0,4 et 1. Le D. S. n'est proportionnel à la quantité d'acide monocholoracétique mise en jeu qu'entre 4 et 10 g (D. S. : 0,4 à 0,7). Pour des quantités supérieures de réactif, le rendement de la substitution devient plus faible. Diverses modifications techniques ont été tentées : la diminution de la quantité d'isopropanol conduit à des produits moins substitués, de même que le traitement préalable du polysaccharide par le diméthylsulfoxyde (comme cela avait été proposé pour la préparation de la carboxyméthylchitine) ([7]).

Alors que le mannane d'origine est complètement insoluble dans l'eau, le CMM y est soluble; la mise en solution est d'autant plus rapide que le D. S. est plus élevé, mais pour tous les échantillons préparés on obtient aisément une solution à 4 %. Une propriété physique différencie très nettement le CMM de la CMC : c'est la viscosité de leurs solutions; les solutions à 4 % de CMM de D. S. 0,4 à 1 ont des viscosités relatives par rapport à l'eau qui diminuent de 1,76 à 1,35. Les polysaccharides les moins substitués sont donc plus visqueux. A titre indicatif, ces solutions sont environ 160 fois moins visqueuses que celles de CMC commerciale de D. S. 0,7.

La substitution de groupes carboxyméthylés modifie fort peu le pouvoir rotatoire du polysaccharide. Les $(\alpha)_D$ de nos échantillons s'échelonnent

de — 36 à — 40° (solutions à 2 % dans l'eau), alors que le mannane non substitué présente un $(\alpha)_D$ de — 38° (solution à 2 % dans NaOH 2 N).

Des essais sont en cours pour tenter de déterminer sur quelle fonction alcool des restes mannopyrannosyle sont fixés les groupes carboxyméthyle, par identification des carboxyméthylmannoses libérés par hydrolyse acide ou par acétolyse, mais les rendements très faibles rendent cette étude très difficile. Quoi qu'il en soit, nos résultats montrent que la substitution du mannane n'est pas aisée, puisque la valeur maximale théorique de 3 pour le D. S. est loin d'être atteinte malgré l'excès de réactif; dans les conditions étudiées, il ne se fixe statistiquement qu'au maximum un groupe carboxyméthyle par unité d'anhydromannose.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) S. Clermont-Beaugiraud et F. Percheron, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50, 1968, p. 633.
(2) P. Le Dizet, *Thèse Ing. Doct.*, Paris, 1963.
(3) E. D. Klug et J. S. Tinsley, U. S. Patent n° 2.1950.517 (*Chem. Abstracts* 44, 1950, 10318.
(4) R. W. Eyler, E. D. Klug et F. Diephius, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 24.
(5) P. Fleury, J. E. Courtois, R. Perles et P. Le Dizet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 347.
(6) M. Easterwood, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 981.
(7) R. F. Trujillo, *Dissertations Indiana University*, 1967.

Laboratoire de Chimie biologique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 99,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75006 Paris.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques acétal-alcools dérivés du tétrahydropyranne, en présence de tri-(dipivalométhanato) d'europium.* Note (*) de Mme **Françoise Lafuma** et M. **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acétals hydroxylés, dérivés du tétrahydropyranne, présentent, vis-à-vis du tri-(dipivalométhanato) d'europium, un double pouvoir de complexation, soit sur la fonction hydroxyle, soit sur la fonction acétal. Il semble que ces deux types de complexation dépendent de l'état de chelation des acétal-alcools.

1. Introduction. — Nous avons décrit dans une Note précédente ([1]) les déplacements chimiques induits par le tri-(dipivalométhanato) d'europium [$(DPM)_3Eu$], dans les spectres RMN de quelques acétals du type alcoxy-2 tétrahydropyranne et montré qu'une fonction acétal possède un pouvoir donneur d'électrons suffisant pour former un complexe avec le $(DPM)_3Eu$. Le site de complexation est vraisemblablement constitué par l'oxygène intracyclique. Ce travail a été poursuivi en opérant sur des structures analogues qui contiennent à la fois une fonction acétal de même type et un groupe hydroxyle.

La complexation de molécules organiques comportant deux fonctions basiques au sens de Lewis, a été publiée, notamment par Hart et Love ([2]) et par Hanson, Fleming, Sanders et Williams ([3]). Il ressort de ces travaux que, lorsque les basicités des deux fonctions sont assez différentes, on observe la complexation de $(DPM)_3Eu$ sur le site le plus basique et, pour des rapports molaires $(DPM)_3Eu$/soluté supérieurs, la complexation sur l'autre site. Le but de ce présent travail est de savoir dans quelle mesure la chelation des acétals-alcools, décrite par ailleurs [([4]), ([5])], peut jouer un rôle lors de leur complexation par $(DPM)_3Eu$.

2. Nature des acétal-alcools étudiés :

β α OH ; γ ; α' —O ; —O— (cyclohexyle)

(I_A), (I_B)

—O—$\overset{\beta}{C}H_2$—$\overset{\alpha}{C}H_2$—OH ; α' —O

(II)

—O—CH($^{\delta}CH_3$) ; γ ; $\underset{\beta}{C}H_2$—$\underset{\alpha}{C}H_2OH$; α' —O

(III_A), (III_B)

—O—$\underset{\gamma}{C}H_2$—$\underset{\beta}{C}H_2$—$\underset{\alpha}{C}H_2$—OH ; α' —O

(IV)

Ces acétal-alcools ont été préparés par addition, en milieu acide, du monoalcool ou du diol correspondant, sur le dihydropyranne (II, III, IV) ou sur son époxyde (I) [([4]), ([5])]. Les couples de diastéréoisomères (I_A, I_B) et (III_A, III_B) ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse ([5]).

3. Résultats expérimentaux et interprétation. — Les spectres RMN de ces six produits ont été enregistrés à 60 MHz, à partir de solutions 0,5 M dans le tétrachlorure de carbone, en augmentant progressivement la concentration de $(DPM)_3Eu$. Le tableau I rassemble les valeurs ΔEu des variations des déplacements chimiques des protons ou groupes de protons examinés, pour des rapports molaires $R = (DPM)_3Eu/\text{soluté} \leq 0,5$.

Tableau I

	ΔEu (*)						
Composé	H hydroxylique	H anomère	H_α	H_β	H_γ	H_δ	$H_{\alpha'}$
(I_A)	82	15	22	13 16	(**)	–	5 7
(I_B)	88	20	27	18	11	–	(**)
(II)	90	11	26	13 14	–	–	5 8
(III_A)	85	6	26	12,5	13,5	5,5	9,5
(III_B)	96	12	30	18	14	8	5
(IV)	75	6	22	9,5 10,5	12	–	5 6

(*) ΔEu représente les pentes des droites obtenues en portant les différences observées entre les déplacements chimiques mesurés en présence de $(DPM)_3Eu$ et dans le tétrachlorure de carbone pur, en fonction du rapport molaire $R = (DPM)_3Eu/\text{soluté} \leq 0,5$.

(**) Massif non résolu.

Dans le cas des composés (II) et (IV) seulement, l'addition progressive de $(DPM)_3Eu$ a été poursuivie jusqu'à une valeur de R égale à 1,5 environ. Au voisinage de $R = 1$, les valeurs de ΔEu des différents protons ne sont plus constantes. On retrouve, par contre, des pentes constantes pour $1 < R < 1,5$. Nous avons rassemblé dans le tableau II, les valeurs correspondantes de ΔEu.

Tableau II

	ΔEu (*)				
Composé	H anomère	H_α	H_β	H_γ	$H_{\alpha'}$
(II)	19	6 6,5	9 9,5	–	13 16
(IV)	29	9	11 20	6	10 25

(*) Valeurs déterminées pour des rapports molaires : $1 < R < 1,5$.

Les valeurs obtenues montrent que le complexe avec le $(DPM)_3Eu$ se forme, pour les rapports molaires $R \leq 0,5$, avec le groupe hydroxyle (*voir* tableau I). La complexation s'effectue, par contre, à partir de la fonction acétal pour $R > 1$, comme le prouvent les déplacements chimiques observés, dans ce cas, pour les protons tétrahydropyranniques examinés (*voir* tableau II). Cette interprétation est probablement valable pour les couples (I_A, I_B) et (III_A, III_B).

Nous avons, de plus, constaté que la complexation de $(DPM)_3Eu$ sur l'oxygène hydroxylique, dépend de l'état de chelation de l'acétal-alcool considéré. Lorsque la chelation de l'acétal-alcool s'effectue uniquement sur l'oxygène extracyclique [composés (I_A), (I_B), (III_A), (III_B) et (IV)] [([4]), ([5])], cette complexation semble d'autant moins importante que la chelation est plus forte. Ce résultat est particulièrement net pour les couples de diastéréoisomères (I_A, I_B) et (III_A, III_B) : (I_A) et (III_A), formes les plus chelatées ([5]), possèdent les valeurs de ΔEu les plus faibles.

Il semble, de même, que la complexation du $(DPM)_3Eu$ sur la fonction acétal, dépende également de l'état de chelation de l'acétal-alcool. Les données du tableau II, notamment les déplacements des protons anomère et $H_{x'}$, montrent, en effet, que le composé (IV) est complexé sur l'oxygène intracyclique, puisque ces déplacements sont tout à fait comparables à ce que nous avons observé sur les alcoxy-2 tétrahydropyrannes ([1]). Ce résultat peut s'interpréter à partir des chelations respectives de (II) et de (IV) car l'oxygène intracyclique est « libre » dans le composé (IV) ([4]).

(*) Séance du 8 janvier 1973.

([1]) F. Lafuma et C. Quivoron, *Comples rendus*, 272, série C, 1971, p. 2020.

([2]) H. Hart et G. M. Love, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 625.

([3]) J. K. M. Sanders, S. W. Hanson et D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5325; I. Fleming, S. W. Hanson et J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3733.

([4]) C. Quivoron et J. Néel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1399; *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1210.

([5]) F. Lafuma, R. Audebert et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 323.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure de Physique
et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calorimétrie des complexes en solution.* Note (*) de

Mlle **Marguerite Barres**, MM. **Jean-Pierre Redoute**, **Robert Romanetti** (1), **Henri Tachoire** et **Claude Zahra**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs présentent une méthode permettant la détermination simultanée, à partir d'un nombre réduit de manipulations, des constantes et enthalpies de formation de complexes par calorimétrie de flux : cette méthode est fondée sur l'analyse des thermogrammes. Les premiers résultats rapportés semblent montrer qu'elle est applicable à la description de complexes de stabilités très différentes.

Les techniques calorimétriques permettent, généralement, de déterminer l'enthalpie d'une réaction ou de plusieurs réactions successives dont les constantes d'équilibre sont suffisamment différentes.

On connaît plusieurs méthodes qui fournissent les constantes et les enthalpies de formation de complexes en solution à partir d'une seule manipulation : parmi elles, la calorimétrie par injection offre des possibilités multiples.

Elle consiste à mesurer, pour une réaction

$$A + B \rightleftharpoons C,$$

la quantité de chaleur liée à l'injection progressive du réactif B dans le réactif A; cette quantité de chaleur, Q, n'est pas proportionnelle à la quantité de B ajoutée.

A partir de l'expression de la constante k de l'équilibre, il est possible d'établir une relation entre Q, k, l'enthalpie ΔH de la réaction et les quantités de réactifs A et B présentes.

Plusieurs auteurs déterminent d'abord K par une mesure non calorimétrique, généralement spectroscopique ou potentiométrique. Connaissant la valeur numérique de cette grandeur, ils déterminent ΔH par calorimétrie, soit en mettant en jeu le mélange progressif des réactifs soit en faisant agir des quantités connues de A et de B.

D'autres auteurs, au contraire, en utilisant l'une ou l'autre de ces deux techniques, déterminent, simultanément, la constante d'équilibre et l'enthalpie de la réaction.

Le grand avantage de l'injection continue de réactif est de fournir, en une seule expérience, un grand nombre de couples de valeurs (quantités de chaleur-composition).

Le thermogramme enregistré représente, en effet, dans ce cas, la fonction

$$Q = f \text{ (quantité de B ajoutée).}$$

Il suffit alors de chercher, pour k et ΔH, les valeurs qui minimisent la somme S des carrés des écarts,

$$S = \Sigma (Q_{\text{expérimental}} - Q_{\text{calculé}})^2.$$

Toutes les méthodes utilisées ne permettent pas une exploitation directe des mesures. Il faut souvent introduire un certain nombre de corrections (chaleurs de dilution, corrections diverses dues à l'appareillage calorimétrique, etc.).

Dans ce travail, nous utilisons un microcalorimétre à conduction type Calvet équipé de deux éléments contenant chacun une cellule. Un dispositif d'injection à débit constant, semblable, dans son principe, à celui déjà décrit par Leydet [2] a été adapté à chaque cellule.

Grâce au montage différentiel, il est possible de compenser l'effet thermique de dilution des réactifs. La mesure de la chaleur de formation de l'eau, pour laquelle nous obtenons, à 25°C,

$$\Delta H_f^0 (H_2O) = (-13{,}35 \pm 0{,}11)\ \text{kcal.mole}^{-1},$$

valeur en accord avec les résultats donnés par la littérature [3], nous a permis de contrôler la validité du montage.

Ce dispositif a été appliqué à l'étude de l'évolution du débit thermique lié au déplacement d'équilibres ioniques en solution aqueuse.

Étant donné que l'évolution du débit thermique mesuré est lente, on peut admettre que l'équation de Tian est applicable et que l'élongation, y_t au temps t, de la courbe enregistrée est proportionnelle à la puissance calorifique développée, au temps $(t - \tau)$, dans la cellule calorimétrique

$$y_t = \sigma \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t-\tau}.$$

Dans cette relation, σ et τ représentent, respectivement, la sensibilité du système calorimétrique et sa constante de temps.

Pour interpréter les thermogrammes, on a établi une expression analytique du débit thermique, $y = f(t)$, qui fait intervenir les constantes d'équilibres k_i et les enthalpies ΔH_i des réactions qui interviennent.

Nous exposons ici le principe du calcul dans le cas général où, lorsqu'on injecte un réactif B dans un réactif A, plusieurs équilibres peuvent être envisagés tels que

$$\begin{array}{llll} A + B & \rightleftharpoons & AB, & k_1,\ \Delta H_1, \\ AB + B & \rightleftharpoons & AB_2, & k_2,\ \Delta H_2, \\ \dots\dots & & \dots & \dots \\ AB_{i-1} + B & \rightleftharpoons & AB_i, & k_i,\ \Delta H_i. \end{array}$$

L'expression des différentes constantes apparentes est de la forme

$$k_i = \frac{[AB_{i-1}][B]}{[AB_i]}.$$

Si n_{AB_i} représente la quantité de l'espèce AB_i présente à l'instant $(t - \tau)$, la quantité de chaleur libérée entre les instants 0 et $(t - \tau)$ est

$$Q_{t-\tau} = \Delta H_1 \sum_{p=1}^{p=i} n_{AB_p} + \Delta H_2 \sum_{p=2}^{p=i} n_{AB_p} + \ldots$$

et le débit thermique est

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t-\tau} = \Delta H_1 \frac{d}{dt}\left(\sum_{p=1}^{p=i} n_{AB_p}\right) + \Delta H_2 \frac{d}{dt}\left(\sum_{p=2}^{p=i} n_{AB_p}\right) + \ldots.$$

Il est possible d'exprimer les différentes dérivées en fonction du temps et de la quantité de B *présente à l'instant* $(t - \tau)$.

Si N_0 représente la quantité de A introduite dans la cellule expérimentale avant le début de l'injection et si, à l'instant t, n représente la quantité totale de B injectée, on exprime [B] en utilisant les relations traduisant la conservation des différentes espèces et les constantes d'équilibres successifs :

$$[B] = \frac{n}{V} - \frac{N_0 \sum_{p=1}^{p=i} p\,[B]^p \frac{1}{k_1 \ldots k_p}}{V\left(1 + \sum_{p=1}^{p=i} [B]^p \frac{1}{k_1 \ldots k_p}\right)}.$$

La valeur numérique de [B] est obtenue par la méthode de Newton.

A partir de cette valeur, on peut exprimer n_{AB_p} et sa dérivée en fonction du temps, ce qui, par conséquent, permet d'obtenir l'expression de dQ/dt, soit, sous une forme équivalente

$$y_t = \sigma f(k_i, \Delta H_i, n, N_0, [B]).$$

Cette relation permet de déterminer la valeur numérique des grandeurs k_i et ΔH_i à l'aide d'un programme de régression non linéaire fondé sur la méthode des moindres carrés ([4]).

La méthode décrite a été appliquée à l'étude des équilibres de dissociation d'un diacide faible (acide oxalique) et d'un monoacide très faible (acide borique).

Nous avons obtenu, à 25°C et en milieu KCl $[K^+] = 2$ M, pour l'équilibre

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+;$$
$$k = (1{,}0 \pm 0{,}1).10^{-9}; \qquad \Delta H = 3\,900 \pm 100 \text{ cal.mole}^{-1}$$

et pour les équilibres

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-;$$
$$k_1 = (0{,}07 \pm 0{,}02); \qquad \Delta H_1 = 700 \pm 100 \text{ cal.mole}^{-1};$$
$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-};$$
$$k_2 = (3{,}8 \pm 0{,}5).10^{-4}; \qquad \Delta H_2 = -280 \pm 10 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

Valeurs numériques en accord avec les données de la littérature (5).

La méthode décrite permet de déterminer, à partir d'un nombre réduit de manipulations, les grandeurs thermodynamiques liées à un ou à plusieurs équilibres simultanés. Ces premiers résultats semblent montrer qu'elle est applicable à la description de complexes de stabilités très différentes.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) Centre de Calcul de l'Université de Provence.

(2) P. Leydet, *Thèse de spécialité*, Marseille, 1963.
(3) J. J. Christensen, G. L. Kimball, H. D. Johnston et R. M. Izatt, *Thermochimica Acta*, 4, 1972, p. 141.
(4) W. E. Wentworth, *J. Chem. Ed.*, 42, 1965, p. 96.
(5) M. Barres, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 803.

Université de Provence,
Laboratoire de Thermochimie,
13331 *Marseille-Cedex* 03.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la sulfuration du vanadium sous pression de sulfure d'hydrogène ou de vapeur de soufre.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Benoit** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

La sulfuration du vanadium sous P_{H_2S} et P_{S_2} conduit à basse pression entre 650 et 1000°C à la formation de la phase VS_{1+x} semi-conductrice de type P par anions interstitiels. L'étape qui fixe la vitesse de la transformation est la diffusion du soufre dans la couche protectrice de sulfure, probablement par diffusion d'anions interstitiels. La loi de pression est du type $K\ v = f\,P^n$, n variant de 1 à 0,29 suivant l'agent sulfurant et la température de réaction.

La cinétique de formation des sulfures de vanadium par action d'un agent sulfurant gazeux sur le métal est assez mal connue. Seuls Crousier et Laffitte [1] ont abordé l'étude de ce système entre 850 et 1100°C, l'agent sulfurant étant un mélange de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène.

Nous avons pour notre part entrepris une étude cinétique comparative de la sulfuration du vanadium pulvérulent sous pression de vapeur de soufre et sous pression de sulfure d'hydrogène, seul ou dilué dans de l'hydrogène de façon à éviter sa dissociation partielle [[2], [3]].

L'étude de ces réactions a été réalisée en thermobalance, de type classique à hélice de quartz, spécialement adaptée pour réaliser des pressions de vapeur de soufre parfaitement définies [4].

Les grains de métal de pureté 99,9 %, approximativement sphériques, possèdent un diamètre moyen de 0,5 μ et une aire de surface BET déterminée au krypton 85 de $2{,}32\ m^2.g^{-1}$ [2].

Sous des pressions de sulfure d'hydrogène comprises entre 5 et 40 Torr, la réaction de sulfuration débute à 650°C, sous une pression de vapeur de soufre de l'ordre de 5.10^{-2} Torr elle ne débute qu'aux environs de 800°C. Dans tous les cas, nous avons obtenu le même sulfure VS_{1+x} de structure monoclinique dont nous avons déterminé les paramètres, mais, la composition et les paramètres de cette phase varient suivant les conditions de formation [[3], [5]] (P_{H_2S} : $x = 0{,}22$; P_{S_2} : $x = 0{,}02$. Ce sulfure est un semi-conducteur de type P par anions interstitiels.

La symétrie et la morphologie du métal de départ sont conservées. L'aire de surface BET est de $7{,}32\ m^2.g^{-1}$, elle correspond approximativement à l'expansion du solide ($\Delta = 2{,}48$) compte tenu de la morphologie de la surface qui est recouverte de « barbes » de sulfure. La couche épaisse formée est compacte et protectrice; nous l'avons constaté par microscopie

électronique à balayage et il ne se forme en fin de réaction aucune cavité interne au solide.

Les courbes de marche de réaction ont une allure « parabolique » classique (*fig.* 1 et 2) compte tenu de la symétrie des grains. Elles se

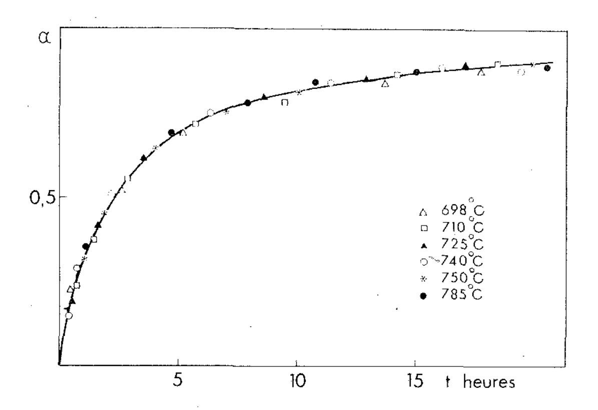


Fig. 1. — Sulfuration du vanadium par le mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène. Courbes de marche de réaction à pression constante.

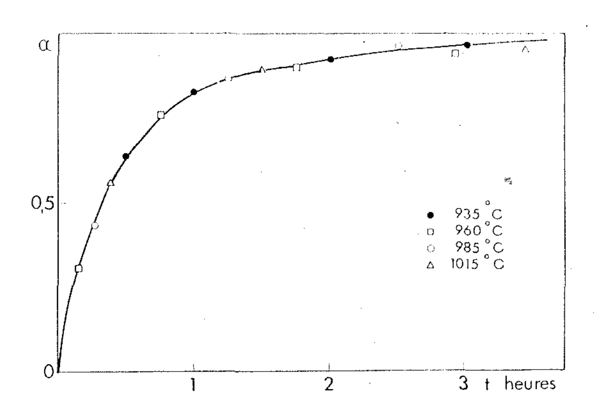


Fig. 2. — Sulfuration du vanadium par la vapeur de soufre. Courbe de marche de réaction à pression constante.

déduisent les unes des autres par affinité orthogonale d'axe $\alpha' \alpha$. L'énergie d'activation expérimentale est constante à tous les degrés d'avancement, sa valeur est pour les deux agents sulfurants de 33 ± 3 kcal.M^{-1}.

L'influence de la pression des gaz sulfurants ($5 < P_{H_2S} < 40$ Torr) ($10^{-2} < P_{S_2} < 1$ Torr) s'exprime par une loi puissance $K_p = f P^n$ ($n = 1$ pour P_{H_2S} et $n = 0{,}29$ pour P_{S_2}). La pression partielle d'hydrogène ne modifie pas la vitesse de sulfuration pour les mélanges H_2S/H_2 et on ne

constate pas la formation d'hydrure métallique. Tous se passe comme si l'hydrogène ne s'adsorbait pas à la surface du solide.

Pour un tel système les étapes réactionnelles mises en jeu sont nombreuses allant de l'adsorption aux étapes interfaciales internes ([6]). Compte tenu des observations faites, c'est le soufre qui diffuse vers l'interface interne et étant donné le type de conductivité de la couche protectrice, la particule diffusante doit être l'anion associé à deux trous positifs. Le système d'équation qui permet d'exprimer la vitesse de réaction en tenant compte de toutes les étapes dans ce cas particulier a été donné par Barret ([6]). Pour les deux systèmes étudiés, la diffusion dans la couche de sulfure apparaît comme étant seule prépondérante pour fixer la vitesse de réaction et on a finalement en symétrie l'expression

$$K_v t = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{1}{\Delta - 1}[1 + \alpha(\Delta - 1)]^{2/3},$$

avec

$$K_v = \frac{2 V_m O K_1 K_2 K_3 (P - P_e)}{r_0^2};$$

K_i, pseudo-constantes d'équilibres des étapes considérées;
V_m, volume molaire du métal;
P_e, pression d'équilibre du système;
P, pression de l'agent sulfurant;
r_0, rayon des grains de métal.

Cette expression est parfaitement vérifiée pour les deux exemples choisis. Les transformées en fonction du temps sont parfaitement linéaires jusqu'à $\alpha = 0{,}85$ dans tout le domaine de température et de pression exploré.

Les lois de pression diffèrent par contre en fonction de l'agent sulfurant. Pour le sulfure d'hydrogène le résultat expérimental se justifie parfaitement dans l'hypothèse d'une association forte des défauts, une molécule de sulfure d'hydrogène libérant un atome de soufre adsorbé. Par contre on devrait trouver toujours avec la même hypothèse une loi en puissance 1/2 avec la vapeur de soufre. Il n'en est rien expérimentalement mais ce résultat peut se justifier de façon approchée en envisageant une association partielle du défaut qui est probable dans le domaine de température considéré. On doit trouver alors une loi en puissance 0,25 voisine de la loi expérimentale.

L'ensemble des résultats obtenus semble donc cohérent et permet d'établir que la vitesse de sulfuration du vanadium dans le domaine de température et de pression exploré est fixée par l'étape de diffusion dans la couche protectrice de sulfure. Tous les critères cinétiques et morphologiques indiquent que c'est le soufre qui migre vers le métal et il apparaît

comme très probable que ce sont les anions qui se déplacent en position interstitielle. Étant donné le peu d'exemples de ce type de migration il convient cependant d'envisager l'éventualité de la participation de la diffusion intergranulaire. En raison de la taille des particules étudiées, il nous a été impossible de vérifier directement cette hypothèse.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) J. P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6903.
(2) S. Toesca, *Thèse*, Dijon, 1972.
(3) J. M. Benoit, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1972.
(4) M. Lambertin et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 561.
(5) J. Tudo, *Thèse*, Lille, 1965.
(6) P. Barret, *J. Chim. Phys.* — I : n° 6, 1972, p. 913; II : n° 6, 1972, p. 924; III (à paraître).

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CATALYSE ORGANIQUE. — *Oxydation du benzène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Robert Laugier**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que certains catalyseurs à base de molybdène (Ti-Mo-O, Sn-Mo-O, Sb-Mo-O) donnent des rendements en anhydride maléique comparables à ceux des catalyseurs classiques à base de vanadium généralement utilisés.

Depuis les travaux de Weiss et Downs ([1]), vers 1920, les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium V_2O_5 pur ou associé à MoO_3 [([1]), ([2])], TiO_2 ([3]), P_2O_5 ([4]), SO_3 ([5]), et à divers supports inertes sont les seuls utilisés en pratique dans l'oxydation sélective du benzène en anhydride maléique.

Il n'existe en fait qu'un très petit nombre d'oxydes métalliques simples présentant une sélectivité élevée pour cette catalyse : V_2O_5, MoO_3 et WO_3 ([6]) ; les oxydes mixtes à base de molybdène autres que V-Mo-O ne sont pas mentionnés dans une revue sur l'oxydation du benzène de 1960 ([7]); le système Ti-Mo-O est revendiqué dans un brevet ancien ([3]), et on a trouvé mention de Bi-Mo-O ([8]) et Ce-Mo-O ([9]) dans la littérature plus récente.

Les catalyseurs du tableau I ont été préparés par coprécipitation en milieu aqueux et calcinés sous air à 500°C.

Tableau I

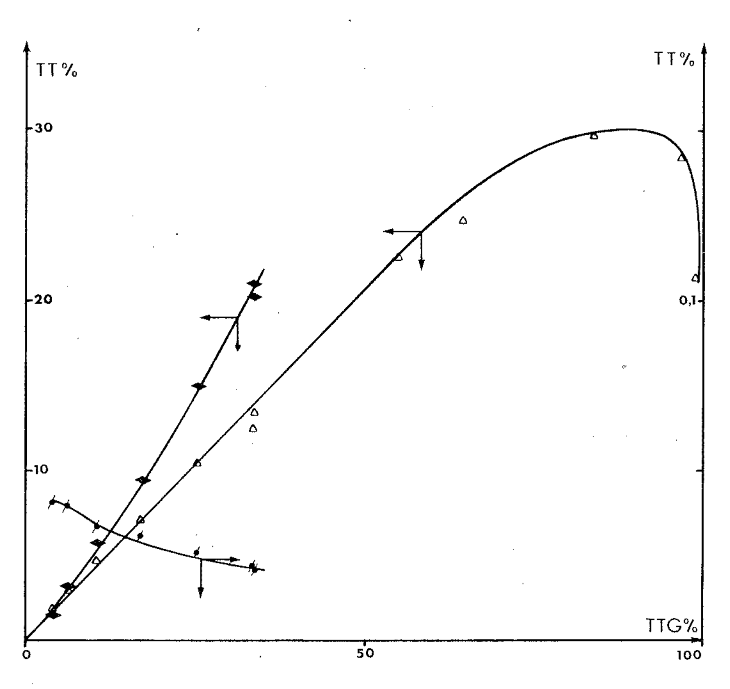
Propriétés physicochimiques des catalyseurs

Composition de l'oxyde mixte	Phases solides identifiées par diffraction des rayons X	Aire spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Ti/Mo : 1,14........	MoO_3; TiO_2 (2 formes)	58
V/Mo : 6,20........	Solution solide MoO_3 dans V_2O_5	14
Fe/Mo : 1,05........	Fe_2O_3, 3-4 MoO_3; $Fe_2(MoO_4)_3$	4
U/Mo : 1,52........	UO_2MoO_4; MoO_3; $UO_{2,82}$	1,1
Sn/Mo : 2,25........	MoO_3; SnO_2	110
Sb/Mo : 1,86........	Mo_8O_{23}; Mo_4O_{11}; Sb_2O_4 (α et β)	0,57
Bi/Mo : 1,13........	Bi_2O_3, 2 MoO_3; Bi_2O_3, 3 MoO_3	5,3

Les essais catalytiques sont faits en réacteur à lit fixe sur les oxydes non supportés ([10]), à 400°C sous la pression atmosphérique, avec un mélange air-benzène dans le rapport molaire 75.

Les produits de la réaction, directement analysés par chromatographie sur l'effluent du réacteur, sont : l'anhydride maléique, les oxydes du carbone (CO, CO_2), un peu de benzoquinone, et, dans certains cas, des traces de phénol et de biphényle.

L'évolution de la composition du mélange avec le temps de contact, réglé par le débit du gaz entrant, est traduit par un graphe exprimant le taux de transformation du benzène en ces divers produits (TT %, rapporté au carbone) en fonction du taux de transformation global de l'hydrocarbure (TTG %) : à titre d'exemple, la figure se rapporte au catalyseur Ti-Mo-O. On a rassemblé dans le tableau II les principales



Oxydation du benzène sur le catalyseur Ti-Mo-O :

Taux de transformation du benzène en benzoquinone (•) anhydride maléique (△) et oxydes du carbone (◆), en fonction du taux de transformation global de l'hydrocarbure.

caractéristiques de ces courbes : pente à l'origine (sélectivité initiale) et maximum du taux de transformation pour chaque produit, ainsi que la vitesse de réaction du benzène à faibles conversions (activité initiale du catalyseur). A titre comparatif, on a rapporté aussi les résultats déjà publiés pour les catalyseurs V-Mo-O et MoO_3 ([4]).

Les vitesses de réaction varient dans de larges limites, avec un rapport de 600 environ entre les valeurs extrêmes. Le classement suivant par activité décroissante indique que tous les mixtes, à l'exception de Bi-Mo-O, sont plus actifs que MoO_3 pur :

V-Mo > Sn-Mo > Ti-Mo > U-Mo > Sb-Mo > Mo > Bi-Mo.

La benzoquinone est toujours un produit mineur de la réaction (TT inférieurs à 0,5 %) ; le classement par sélectivité initiale ou par maximum de conversion :

Sb-Mo > V-Mo > U-Mo > Ti-Mo, Sn-Mo, Mo > Fe-Mo, Bi-Mo

met en évidence l'exceptionnelle sélectivité du Sb-Mo pour cet intermédiaire.

TABLEAU II

Activité et sélectivité des catalyseurs à 400°C

	Ti-Mo	V-Mo	Fe-Mo	U-Mo	Sn-Mo	Sb-Mo	Bi-Mo	Mo
Activité $\times 10^5$:								
($M.h^{-1}.m^{-2}$)........	8,5	73	1,5	4,7	25,6	2,6	0,13	0,38
Sélectivité initiale (%) :								
Quinone............	1	8	0	3	1	12	0	0,8
Anhydride maléique..	47	55	30	36	32	51	12	42
Oxydes du carbone...	50	37	70	58	65	36	85	57
Maximum (TT %) :								
Quinone............	0,04	0,3	0	0,1	0,04	0,4	0	0,04
Anhydride maléique..	30	30	0,12	6,2	23,5	20	0,13	8

Le produit principal d'oxydation ménagée reste dans tous les cas l'anhydride maléique, pour lequel le classement pas sélectivité initiale :

V-Mo > Sb-Mo > Ti-Mo > Mo > U-Mo > Sn-Mo > Fe-Mo > Bi-Mo

ne coïncide pas avec le classement par maximum de transformation :

V-Mo ≥ Ti-Mo > Sn-Mo > Sb-Mo ≫ Mo > U-Mo ≫ Bi-Mo, Fe-Mo.

Ce maximum, important pour l'emploi pratique du catalyseur en vue de la production de maléique, est fonction de la sélectivité initiale et du rapport des vitesses d'oxydation du benzène et de l'anhydride. Ainsi, si l'on compare Fe-Mo et Sn-Mo, qui ont presque la même sélectivité initiale (30-32 %), l'énorme différence de maximum (0,12 % et 23,5 %) indique une destruction rapide de l'anhydride maléique sur Fe-Mo, lente sur Sn-Mo.

La formation de phénol avec une sélectivité initiale de 3 % sur U-Mo (0,1 % au TT maximal), et celle de diphényle sur Bi-Mo (0,03 % au TT maximum) sont des exceptions dans cette série.

L'interprétation générale de la filiation des divers produits par un schéma cinétique « rateau » a été discutée antérieurement [10] dans le cas d'oxydes simples ou mixtes.

En résumé, on constate que les trois meilleurs oxydes mixtes Ti-Mo, Sb-Mo, Sn-Mo donnent des rendements en anhydride maléique comparables au classique V-Mo, et meilleurs que l'oxyde simple MoO_3. Il apparaît que les mixtes Fe-Mo, Bi-Mo, U-Mo, qui, d'après l'étude physique (tableau I), renferment des composés définis (molybdates de fer, bismuth ou uranyle), sont de mauvais catalyseurs, alors que les bons paraissent formés de la juxtaposition de phases solides renfermant chacune un seul cation. Cette remarque, déjà faite par Ioffe et coll. [11] dans le cas de V-Mo-O et Cr-V-O, pose un problème théorique intéressant d'effet promoteur.

Les résultats exposés dans cette Note sont extraits d'une Thèse de Doctorat soutenue en 1971 [12]; l'optimisation des formules intéressantes (rapport atomique) et des conditions opératoires sont en cours d'étude dans notre laboratoire.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) J. M. WEISS et C. R. DOWNS, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 1920, p. 228.
(2) J. E. GERMAIN et J. C. PEUCH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1844.
(3) I. G. FARBEN, Brevet belge nº 450.633, 1943.
(4) B. A. TREHAN, I. K. SURI et R. T. THAMPY, *J. of Sc. Ind. Res.*, 18 B, 1959, p. 147; I. I. IOFFE et A. G. LYUBARSKII, *Kin. i Kataliz*, 4, 1963, p. 294.
(5) P. MARS et D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sc.*, 3, 1954, p. 41.
(6) J. E. GERMAIN et R. LAUGIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2910.
(7) J. K. DIXON et J. E. LONGFIELD, *in* P. H. EMMETT, *Catalysis*, Reinhold Ed., 7, 1960, p. 183.
(8) L. Y. MARGOLIS, A. V. KRYLOVA et E. S. ALEKSANDROVA, *Kin. i Kataliz*, 7, 1966, p. 69.
(9) M. C. BADARINARAYANA, S. H. IBRAHIM et N. R. KULOOR, *Ind. J. Technol.*, 5, 1967, p. 314.
(10) J. E. GERMAIN et R. LAUGIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 650.
(11) Z. I. EZHKOVA, I. I. IOFFE, V. B. KAZANSKII, A. V. KRYLOVA, A. G. LYUBARSKII et L. Y. MARGOLIS, *Kin. i Kataliz*, 5, 1964, p. 861.
(12) R. LAUGIER, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Université de Lyon, nº 18, 1971.

Laboratoire de Catalyse organique,
École Supérieure
de Chimie industrielle
de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvel électrolyte pour les piles type « Leclanché ».* Note (*) de MM. **Jean-Yves Machat** et **Jean-Claude Sohm**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouvel électrolyte à base de $Zn(ClO_4)_2$ a été utilisé dans les piles type « Leclanché » afin d'améliorer leur conservation.

Les piles « Leclanché » traditionnelles présentent deux défauts principaux. Le premier est leur mauvais rendement faradique aux forts régimes de décharge, le deuxième est leur perte de capacité au magasinage.

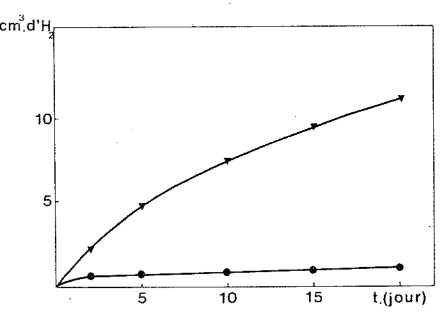


Fig. 1. — Corrosion comparée du zinc à 60°C en présence d'ions Cl^- ou ClO_4^- à pH 5 pour un godet taille R 6 : 43 cm².
▼ $ZnCl_2$: 1,5 mole.l^{-1}; ● $Zn(ClO_4)_2$: 1,5 mole.l^{-1}.

On admet généralement que cette perte de capacité provient de l'évaporation de l'eau et de la consommation du dioxyde de manganèse par le gel organique [(1), (2)]. Le composé solide $Zn(NH_3)_2Cl_2$ qui protège le zinc de la corrosion par l'électrolyte NH_4Cl-$ZnCl_2$ est peu stable (3). Ce gel est donc indispensable dans les piles traditionnelles, il joue un rôle inhibiteur complémentaire vis-à-vis de la corrosion du zinc, corrosion qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène.

Malheureusement, ce gel s'hydrolyse : les produits ainsi formés sont solubles et diffusent jusqu'au dioxyde où ils sont oxydés avec dégagement de gaz carbonique. Une communication avec l'extérieur est nécessaire dans la pile pour éliminer cette production simultanée de CO_2 et H_2 (4). Celle-ci est réalisée par l'intermédiaire d'un crayon poreux. Avec les deux gaz précédents s'échappe aussi de la vapeur d'eau, ce qui entraîne le dessèchement progressif de la pile. En réduisant presque complétement la corrosion du zinc, on pourrait supprimer le gel et éliminer ainsi toute forme de dégagement gazeux. Rien ne s'opposerait alors à la fermeture complète de la pile.

On sait que les chlorures sont les anions les plus favorables au développement de la corrosion. C'est pourquoi, nous avons envisagé leur remplacement par un anion moins agressif. La figure 1 représente la vitesse de corro-

sion à 60°C d'un godet de zinc utilisé dans la fabrication des piles du commerce, dans une solution de chlorure de zinc et dans une solution de perchlorate de zinc, contenant toutes les deux 1,5 mole/l de sel. Une différence notable apparaît entre les deux anions. Dans la solution de chlorure

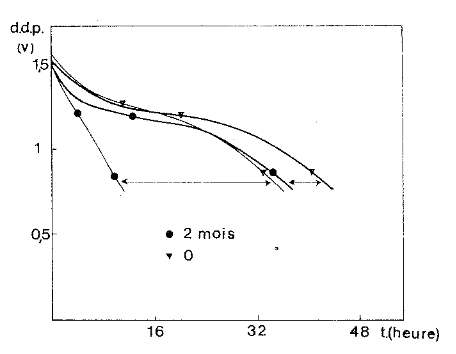


Fig. 2. — Conservation comparée à 60°C.
—— pile type « Leclanché »; ▬▬ pile au Zn $(ClO_4)_2$.

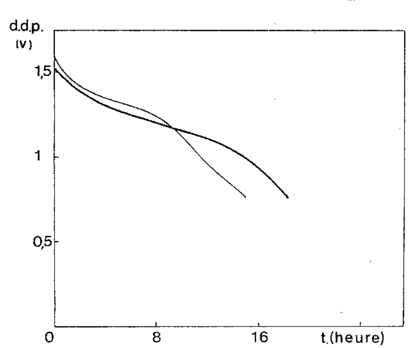


Fig. 3. — Courbes de décharge sur 30 Ω des piles R_6.
—— type « Leclanché »; ▬▬ type au Zn $(ClO_4)_2$.

de zinc, la vitesse de dégagement d'hydrogène résultant de la corrosion du godet diminue lentement au cours du temps, sans jamais s'annuler. Dans la solution de perchlorate de zinc, par contre, le dégagement d'hydrogène reste très faible et devient stationnaire après 2 jours. C'est l'observation de ce phénomène qui nous a conduit à mettre au point une pile MnO_2-Zn où l'électrolyte est une solution aqueuse de perchlorate de zinc.

La masse est constituée de 86 % de MnO_2 électrolytique, 10 % de suie et 4 % d'hydroxyde de zinc Zn $(OH)_2$. A 116 g de cette masse sèche sont ajoutés 50 cm^3 d'un électrolyte constitué d'une solution aqueuse contenant 1,5 mole/l de perchlorate de zinc Zn $(ClO_4)_2$ saturé en Zn $(OH)_2$. 8 g de cette masse humide sont pressés en forme de cylindre, entourés d'un papier séparateur, et introduit dans un godet de zinc de taille R 6, contenant préalablement 1,5 cm^3 de l'électrolyte mentionné ci-dessus. La pile est ensuite fermée de façon étanche.

Nous avons testé des piles $Zn/Zn(ClO_4)_2/MnO_2$. Nous avons obtenu les caractéristiques suivantes.

a. Conservation. — La figure 2 montre que, en deux mois de conservation à 60°C, la pile au perchlorate de zinc perd 10-15 % de sa capacité alors que la pile « Leclanché » classique, dans les mêmes conditions, perd 75 % de sa capacité. Aucune des deux piles ne pose de problème de démarrage après conservation.

b. Régime continu. — La figure 3 représente la courbe de décharge continue de la pile au perchlorate de zinc et de la pile « Leclanché » classique sur 30 Ω. Nous voyons que la pile au perchlorate de zinc a une capacité d'utilisation supérieure à la pile « Leclanché ».

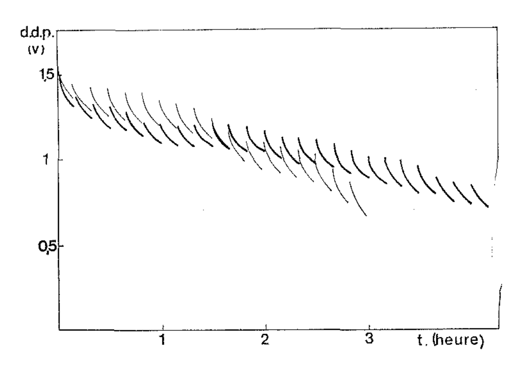


Fig. 4. — Courbes de décharge intermittente 10 mn/24 h sur 5 Ω.
—— type « Leclanché »; ▬▬ type au $Zn(ClO_4)_2$.

c. Régime intermittent. — Nous avons choisi le régime suivant : 10 minutes de décharge par jour sur 5 Ω pour une pile de taille R 6. La figure 4 montre que la pile au perchlorate de zinc a une capacité supérieure de 30 à 40 % à la pile « Leclanché ».

En conclusion, nous voyons que la conservation des piles de type « Leclanché » est très améliorée lorsque l'on substitue l'anion perchlorate à l'anion chlorure dans l'électrolyte et cela sans perdre les qualités de décharge des piles traditionnelles.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 301.
(2) G. W. Vinal, *Piles électriques*, Dunod, Paris, 1963, p. 128-131 et 97-99.
(3) G. S. Bell, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 2197.
(4) Aufenast et J. Muller, *Batteries* 2 (*Proceedings of the 4th International Symposium*, 1964, éd. D. H. Collins, Pergamon Press, p. 233-246).

École Nationale Supérieure
d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

SPECTROCHIMIE. — *Résonance de Fermi et forces intermoléculaires dans l'absorption ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6*. Note (*) de Mmes **Maryvonne Mailloux**, **Jacqueline Weinman** et M. **Serge Weinman**, présentée par M. Jean Roche.

L'effet de solvant permet d'étudier la résonance de Fermi affectant la vibration ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6. L'effet de température modifie les conditions du couplage en provoquant l'apparition de nouvelles bandes vers les basses fréquences qui sont attribuées à la perturbation de ν_{CO} par des forces intermoléculaires.

Dans un précédent travail, nous avons mis en évidence l'influence de l'environnement moléculaire et de la température sur le « splitting » du niveau de vibration ν_{CO} des cétones. L'objet de la présente Note est de

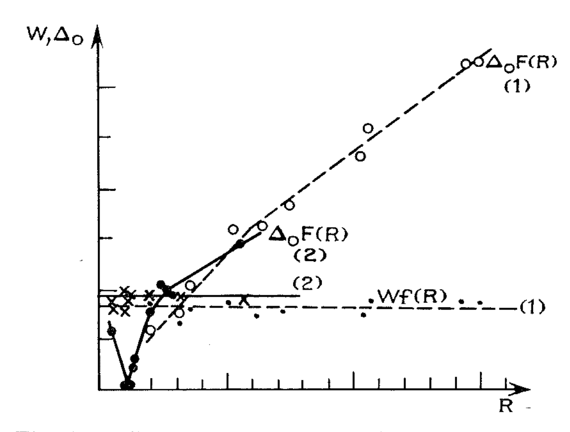


Fig. 1. — Variation de W et de Δ_0 en fonction de R pour l'acétone (1) et pour l'acétone-d_6 (2).

préciser la contribution respective de la résonance de Fermi signalée par Forel et Fouassier ([1]) et des forces intermoléculaires ([2]) dans le cas de l'acétone et de l'acétone-d_6.

Technique. — Les spectres sont enregistrés dans les conditions exposées précédemment ([2]). La résonance de Fermi est étudiée selon le procédé de Bertran ([3]) en utilisant les résultats de mesures effectuées dans neuf solvants.

Résultats et discussion. — Il apparaît (tableau, *fig.* 1) qu'il existe un couplage par résonance de Fermi, très lâche pour l'acétone, serré pour l'acétone-d_6. D'après le calcul, les niveaux de vibration non perturbés ν_{CO} (CS_2) sont situés à 1718,5 cm^{-1} pour l'acétone et à 1713 cm^{-1} pour l'acétone-d_6. On note un abaissement isotopique moyen de 6 cm^{-1} environ.

TABLEAU

Données expérimentales et paramètres calculés pour l'acétone et l'acétone-d_6

	ν	Δ	R	W	Δ_0	x	ν_0
			Acétone				
(1).......	1741,5-1723,5	18	2	8,5	6	12	1729,5
(2).......	1741,5-1722,5	19	3,6	7,8	10,8	8	1726,5
(3).......	1741,5-1724,2	17,3	3,1	7	8,3	8	1728,2
(4).......	1745 -1721	24	5,1	8,9	16,1	8	1725
(5).......	1743,5-1719	24,5	7,4	8	18,6	6	1722
(6).......	1743,5-1716	27,5	10,6	7,7	22,8	5	1718,5
(7).......	1744,5-1713,2	31,3	10,7	8,7	26	5	1716
(8).......	1748 -1711,5	36,5	14,3	9	31,7	5	1714
(9).......	1747,5-1710,5	37	15	9	32	5	1712,5
			Acétone-d_6				
(1).......	1728 -1709	19	0,5	9	6	13	1721,5
(2).......	1727 -1709	18	0,5	8,5	6	12	1721
(3).......	1728 -1709	19	0,5	9	6	13	1721,5
(4).......	1728 -1708,5	19,5	1,3	9,7	2	17	1719,5
(5).......	1707 -1725	18	1,3	8,9	3	15	1714,5
(6).......	1705 -1721	16	1	8	0	16	1713
(7).......	1707 -1728	21	2,1	9,8	8	13	1713,5
(8).......	1703 -1727	24	2,6	10,7	11	13	1709,5
(9).......	1702 -1726	24	5,9	9,2	15,5	8	1706

ν : fréquences expérimentales du doublet de Fermi.
Δ : valeur expérimentale de l'intervalle de fréquence entre les niveaux perturbés;
R : rapport d'intensité des composantes du doublet de Fermi.
W : coefficient de couplage;
Δ_0 : valeur calculée de l'intervalle de fréquence entre les niveaux non perturbés;
x : $\Delta - \Delta_0$;
ν_0 : fréquence ν_{CO} non perturbée;
(1) : isopentane; (2) : méthylcyclopentane; (3) : isopentane-méthylcyclopentane 2/1; (4) : isopentane-cétone v/v; (5) : CCl_4; (6) : CS_2; (7) : CCl_4-$CHCl_3$ 3/1; (8) : CCl_4-$CHCl_3$ 1/3; (9) : $CHCl_3$.

Dans le cas de l'acétone, le couplage n'est guère significatif que pour les solutions dans les hydrocarbures. Il n'existe qu'une seule possibilité pour l'attribution de la fréquence qui entre en résonance avec ν_{CO} : la combinaison $\nu_{aCCC} + \delta_{CO}$ (A_1), $1717 + 528 = 1745$ cm^{-1} (nos valeurs en CS_2).

Dans le cas de l'acétone-d_6, on peut envisager trois possibilités : la combinaison $\nu_{aCCC} + \delta_{CO}$ (A_1), $1240 + 474 = 1714$ cm^{-1} (nos valeurs en CS_2); l'harmonique de $r//_{CD_3}$ (A_1), $2 \times 883 = 1766$ cm^{-1}, ce qui impose un facteur

d'anharmonicité d'environ 48 cm^{-1}; la combinaison : $\delta_{sCD_3} + 2\,\delta_{CCC}\,(A_1)$, $1081 + 648 = 1729\ cm^{-1}$, en admettant un facteur d'anharmonicité d'environ 15 cm^{-1} pour δ_{CCC}. La première possibilité est la plus vraisemblable en raison de l'excellente coïncidence de la fréquence de cette combinaison avec la valeur calculée, pour le même solvant, du niveau non per-

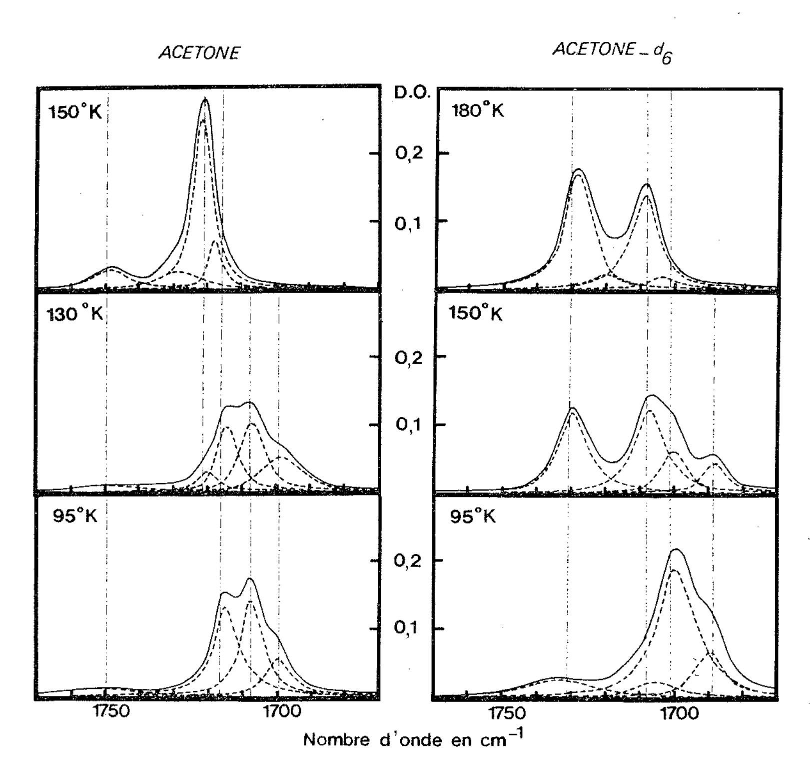


Fig. 2. — Absorption ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6 aux basses températures.

turbé ν_{CO} (1713 cm^{-1}). Nous parvenons ainsi aux mêmes conclusions que Forel et Fouassier [(1), (4)].

Aux basses températures apparaissent de nouvelles composantes de l'absorption ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6 correspondant à des niveaux de plus basse énergie qui participent d'autant moins au couplage par résonance de Fermi que le $\Delta\nu$ entre eux et la vibration de combinaison est plus grand. Ces nouvelles composantes ne semblent pas pouvoir être attribuées à d'autres résonances de Fermi. En effet, le fingerprint, aux températures correspondantes, ne présente pas de possibilité d'harmonique ou de combinaison susceptible d'y participer. Par contre, on constate que la fréquence la plus basse, respectivement 1699 et 1688 cm^{-1} pour l'acétone et l'acétone-d_6, est identique à la fréquence ν_{CO} mesurée par Harris (5)

dans le spectre Raman de ces composés, à l'état polycristallin, à la température de l'azote liquide. Il semble donc, conformément à l'interprétation que nous avons précédemment proposée, que ces bandes traduisent des niveaux ν_{CO} perturbés par des associations intermoléculaires.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) M. T. Forel et M. Fouassier, *Spectrochim. Acta*, 23, 1967, p. 1977.
(2) J. Weinman, M. Mailloux et S. Weinman, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 861.
(3) J. F. Bertran, L. Ballester, L. Dobrihalova, N. Sanchez et R. Arrieta, *Spectrochim. Acta*, 24, 1968, p. 1765.
(4) M. Fouassier et M. T. Forel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 73.
(5) W. C. Harris et I. W. Levin, *J. Mol. Spectroscopy*, 43, 1972, p. 117.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 87,
U. E. R. Biomédicale des Saints-Pères,
45, *rue des Saints-Pères,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du manganèse sur la nature des sulfures et sur la fragilité à froid et à chaud d'alliages fer-soufre-manganèse de haute pureté.* Note (*) de MM. **Thadée Wyjadlowski**, **Jean-Yves Boos**, **Pierre Poyet** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie les influences d'additions de manganèse dans des alliages fer-soufre de haute pureté, d'une part sur la composition, la forme et la répartition des sulfures, d'autre part sur la fragilité du métal. On montre que les fragilités à froid et à chaud des alliages fer-soufre-manganèse sont liées à la formation de sulfures pauvres en manganèse, à bas point de fusion, dans les joints de grains austénitiques. Au-delà d'une teneur critique de l'alliage en manganèse, ces sulfures disparaissent au profit de sulfures intragranulaires riches en manganèse, et le métal devient alors ductile à froid et forgeable à chaud.

L'influence fragilisante du soufre dans les aciers est connue depuis longtemps. A froid, le soufre abaisse notablement la résilience du métal. A chaud, il rend l'acier rouverin, c'est-à-dire difficile à forger. On sait que ces effets néfastes peuvent être considérablement atténués par l'addition de manganèse, dont l'affinité pour le soufre est assez élevée [1]. Ces raisons nous ont conduits à examiner les influences d'additions de manganèse dans des alliages fer-soufre de haute pureté [2], d'une part sur la composition, la forme et la répartition des sulfures, d'autre part sur la fragilité à froid et à chaud du métal.

L'étude a été entreprise à l'aide d'une série de petits barreaux, dont la masse ne dépassait pas 120 g, préparés par fusion sous atmosphère contrôlée, en nacelle métallique refroidie horizontale [3]. La teneur en soufre des alliages élaborés restait comprise entre 0,25 et 0,30 %, soit environ 10 fois celle d'un acier ordinaire; leur teneur en manganèse variait entre 0,05 et 0,50 %. Les échantillons prélevés dans les barreaux ont été maintenus à 1250°C sous une atmosphère réductrice formée de 80 % d'argon et 20 % d'hydrogène, puis trempés à l'eau ou au contraire refroidis lentement. Ils ont alors subi divers examens.

1. La forme et la répartition des précipités ont été observées au microscope optique, et leur composition a été analysée à la microsonde électronique. On peut distinguer trois types de sulfures, dont la composition (*fig.* 1) ne semble pas dépendre de la vitesse de refroidissement à partir de 1250°C :

— des sulfures lamellaires, que l'on peut dire intergranulaires parce qu'ils se sont formés dans les joints de grains austénitiques, apparaissent tant que le rapport atomique Mn/S ne dépasse pas la valeur de 2,5 (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). Ces sulfures sont pauvres en manganèse, puisqu'ils n'en contiennent jamais plus de 27 %. Leur teneur en soufre est voisine de 33 %;

— des sulfures intragranulaires globulaires, d'un diamètre de quelques microns, apparaissent dans tout l'intervalle des teneurs en manganèse

que nous avons considérées (*fig.* 2 *b*). Ils sont riches en manganèse, leur teneur en cet élément variant entre 27 et 61 %. Ils contiennent comme les précédents environ 33 % de soufre;

— des sulfures intragranulaires fins, dont la taille est inférieure au micron, apparaissent également dans tout l'intervalle des teneurs en manganèse considérées (*fig.* 2 *b* et 3 *a*). Leur nombre croît dans le même sens que le rapport atomique Mn/S. Il est difficile d'en faire une analyse

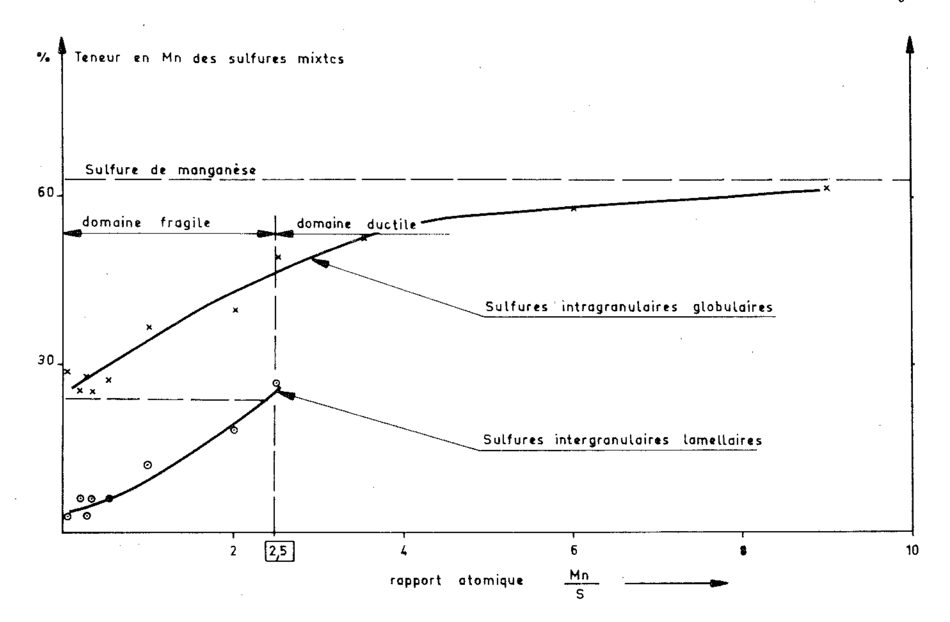


Fig. 1. — Variation de la teneur en manganèse du sulfure mixte FeS-MnS en fonction du rapport atomique Mn/S de l'alliage.

ponctuelle à la microsonde en raison de leur petite taille, mais une analyse linéaire montre qu'ils sont riches en magnaèse.

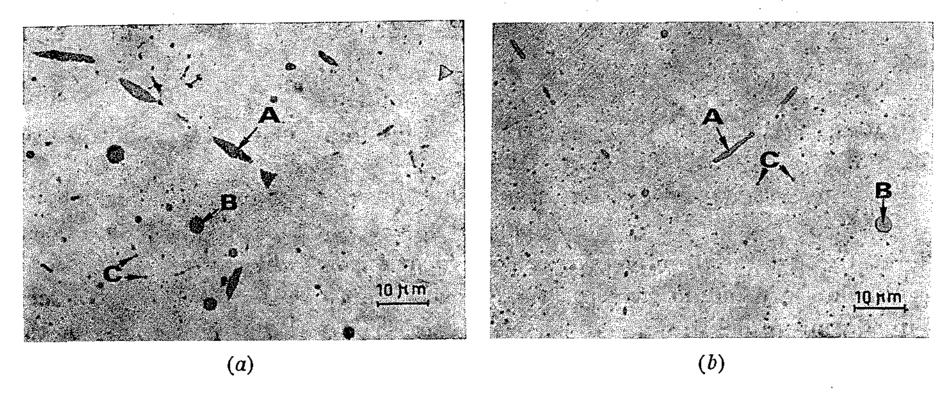
2. Les surfaces de cassure d'échantillons rompus à température ambiante ont été systématiquement examinées au microscope électronique à balayage. Nous avons constaté les points suivants :

— la rupture présente un caractère intergranulaire, donc fragile, d'autant plus net que le rapport atomique Mn/S est plus faible;

— lorsque ce rapport atteint la valeur de 2,5, la rupture devient exclusivement intragranulaire.

3. La forgeabilité des alliages a été appréciée par des essais de laminage à 1150°C, effectués à l'aide d'éprouvettes cylindriques de 7 mm de diamètre et 4 mm de hauteur, et dont les résultats peuvent être résumés comme suit :

— les alliages dans lesquels le rapport atomique Mn/S est inférieur à 1 commencent à se fissurer pour un taux d'écrouissage inférieur à 25 %;



(*a*) (*b*)

Fig. 2 *a*. — Aspect micrographique d'un alliage Fe-S-Mn de rapport atomique Mn/S = 0,5.

(A) Sulfures intergranulaires.

(B) Sulfures intragranulaires globulaires.

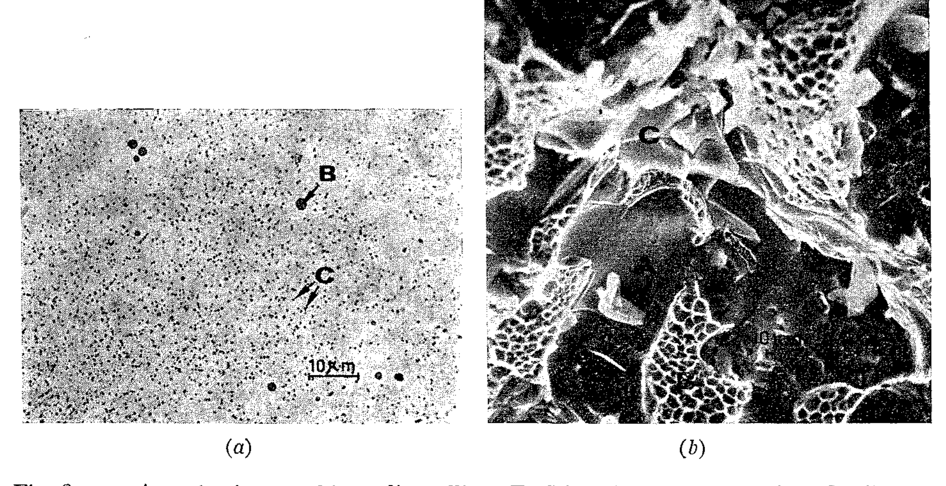
(C) Fins précipités intragranulaires.

Fig. 2 *b*. — Aspect micrographique d'un alliage Fe-S-Mn de rapport atomique Mn/S = 2.

(A) Sulfures intergranulaires.

(B) Sulfures intragranulaires globulaires.

(C) Fins précipités intragranulaires.



(*a*) (*b*)

Fig. 3 *a*. — Aspect micrographique d'un alliage Fe-S-Mn de rapport atomique Mn/S = 6.

(B) Sulfures intragranulaires globulaires.

(C) Fins précipités intragranulaires.

Fig. 3 *b*. — Image de la surface de cassure d'un alliage Fe-S-Mn de rapport atomique Mn/S = 1, observée au microscope électronique à balayage.

(A) Cassure intergranulaire.

(B) Cassure intragranulaire.

(C) Sulfures déchaussés.

— les alliages dans lesquels le rapport Mn/S est compris entre 1 et 2 se fissurent lorsque le taux d'écrouissage atteint 50 %;

— les alliages dans lesquels le rapport Mn/S est supérieur à 2,5 sont parfaitement forgeables : ils ne présentent aucune fissure après des écrouissages dont le taux dépasse 80 %.

La considération du diagramme d'équilibre FeS-MnS [4] permet de constater que les sulfures riches en manganèse ont un point de fusion assez élevé. Il est donc probable que la solidification des alliages que nous avons étudiés débute par la précipitation de sulfures riches en maganèse au sein d'un liquide qui s'appauvrit progressivement en cet élément. Si le métal de départ n'en contient pas assez, il est alors possible qu'à partir d'un certain moment il ne puisse plus se former que des sulfures contenant moins de 27 % de manganèse. Entièrement liquides au-dessus de 1350°C, ces sulfures ne peuvent se solidifier que dans une matrice déjà solide d'austénite. Cela expliquerait l'existence de sulfures globulaires intragranulaires, riches en manganèse, dans tous les alliages, ainsi que celle de sulfures lamellaires intergranulaires, pauvres en manganèse, dans les alliages dont la teneur en cet élément est faible.

Quel que soit le processus de précipitation des sulfures, l'ensemble des résultats précédents montre que la fragilité à froid et à chaud des alliages fer-soufre-manganèse est liée à la formation de sulfures pauvres en manganèse, donc à bas point de fusion, dans les joints de grains d'austénite. Leur disparition au profit de sulfures intragranulaires riches en manganèse, dont le point de fusion est supérieur à la température de forgeage, intervient dans les alliages que nous avons considérés lorsque la valeur du rapport Mn/S dépasse 2,5. Elle entraîne la suppression des ruptures intergranulaires à froid, et la disparition de la fragilité à chaud.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) P. Poyet et R. Lévêque, *Rev. Mét.*, 64, 1967, p. 653.
(2) T. Wyjadlowski, J.-Y. Boos et C. Goux, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 936.
(3) T. Wyjadlowski, J. Rochette, R. Tardy et J.-Y. Boos, *Mém. Sci. Rev. Mét.* (à paraître).
(4) R. Vogel et W. Hotop, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 11, 1937, p. 41.

Creusot-Loire,
Centre de Recherches,
42240 *Unieux*
et
Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, *cours Fauriel,*
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Analyse de la distribution locale dans un alliage métallique binaire.* Note (*) de MM. **Alain Cartier** et **Jean Barriol**, transmise par M. Georges Champetier.

Analyse théorique de la distribution dans l'entourage de chacun des atomes d'un alliage binaire liquide, supposé compact, en utilisant la notion de probabilité conditionnelle.

Dans un précédent travail [1], nous avons cherché à interpréter les propriétés d'un alliage binaire A-B à l'état liquide en utilisant une méthode de groupes de sites. Le point de départ était que l'entourage d'un site donné doit *a priori* avoir une composition différente, suivant que celui-ci est occupé par A ou B, ce qui introduit deux paramètres notés η_{A} et η_{B}, le rapport η_{A}/η_{B} étant fourni par la condition d'autocohérence entre les résultats obtenus à partir de deux groupes de sites différents. La méthode permet seulement l'interprétation des propriétés thermodynamiques des alliages ayant une courbe d'enthalpie de mélange symétrique. (En outre l'accord entre plus de deux groupes de sites différents ne peut être assuré de manière satisfaisante.)

Principe du traitement. — Nous supposons encore qu'il s'agit d'un alliage compact avec 12 voisins immédiats de chaque atome, ce qui implique pour A et B d'avoir des volumes atomiques voisins. Nous décrivons avec une plus grande précision la composition de l'entourage immédiat d'un certain nombre de sites contigus deux à deux (x, y, ..., z) en introduisant les probabilités conditionnelles [2] (xy, ..., z/A) et (xy, ..., z/B) pour qu'un site contigu à l'ensemble (xy, ..., z) soit occupé respectivement par A et B, ce qui implique la relation

$$(1) \qquad (xy, \ldots, z/A) + (xy, \ldots, z/B) = 1.$$

L'hypothèse d'une structure compacte amène à considérer un maximum de quatre sites contigus deux à deux, donc au plus des probabilités conditionnelles d'ordre 3, soit par exemple : (AAA/A), (ABB/A), ...

Si nous considérons un ensemble de quatre sites contigus dont deux sont d'occupation connue (2 atomes A par exemple) et dont les deux autres sont occupés par des atomes que nous noterons x et y (x et y pouvant être égaux à A ou à B), nous pouvons écrire les relations

$$(2) \qquad (AA/y) = \sum_x (AA/x)\,(AA\,x/y),$$

$$(3) \qquad \sum_x (AA/x) = 1.$$

Pour $y = \mathrm{A}$ ces relations s'écrivent

$$(\mathrm{AA/A}) = (\mathrm{AA/A})(\mathrm{AAA/A}) + (\mathrm{AA/B})(\mathrm{AAB/A}) \quad \text{et} \quad (\mathrm{AA/A}) + (\mathrm{AA/B}) = 1$$

Ces deux relations, compte tenu de (1), conduisent à

$$(4\,a) \qquad (\mathrm{AA/A}) = (\mathrm{AAB/A})/[(\mathrm{AAA/B}) + (\mathrm{AAB/A})],$$

$$(4\,b) \qquad (\mathrm{AB/A}) = (\mathrm{ABB/A})/[(\mathrm{AAB/B}) + (\mathrm{ABB/A})],$$

$$(4\,c) \qquad (\mathrm{BB/A}) = (\mathrm{BBB/A})/[(\mathrm{ABB/B}) + (\mathrm{BBB/A})].$$

De même :

$$(5\,a) \qquad (\mathrm{A/A}) = (\mathrm{AB/A})/[(\mathrm{AA/B}) + (\mathrm{AB/A})],$$

$$(5\,b) \qquad (\mathrm{B/A}) = (\mathrm{BB/A})/[(\mathrm{AB/B}) + (\mathrm{BB/A})],$$

$$(6) \qquad (\mathrm{A/A}) + (\mathrm{A/B}) = 1, \qquad (\mathrm{B/A}) + (\mathrm{B/B}) = 1.$$

La connaissance des quatre probabilités conditionnelles d'ordre trois : (AAA/A), (AAB/A), (ABB/A) et (BBB/A) permet donc de déduire toutes les probabilités conditionnelles nécessaires au calcul du voisinage d'un groupe de sites quelconque du milieu. La relation (7) réduit à 3 le nombre de probabilités conditionnelles indépendantes :

$$(7) \qquad \theta_{\mathrm{A}}\,(\mathrm{A/B}) = \theta_{\mathrm{B}}\,(\mathrm{B/A}).$$

Il devient ainsi possible d'évaluer les fonctions de grande partition pour des groupes comportant un nombre quelconque de sites. La cohérence des résultats obtenus en reprenant alors le traitement déjà décrit ([1]) doit permettre la détermination des probabilités conditionnelles indépendantes pour une composition quelconque du mélange binaire.

Les développements sont assez longs et nous avons cherché une première application en introduisant une hypothèse simplificatrice permettant de réduire le nombre des probabilités conditionnelles indépendantes à 1. Nous posons à cet effet les relations (8) et (9) :

$$(8) \qquad (\mathrm{AAB/A}) = \alpha\,(\mathrm{AAA/A}) + (1-\alpha)\,(\mathrm{ABB/A}),$$

$$(9) \qquad (\mathrm{ABB/A}) = \alpha\,(\mathrm{AAB/A}) + (1-\alpha)\,(\mathrm{BBB/A})$$

qui correspondent à une pondération entre les probabilités d'ordre 3. Nous pouvons alors écrire :

$$(\mathrm{AAB/A}) = \alpha\,(\mathrm{AAA/A}) + \alpha\,(1-\alpha)\,(\mathrm{AAB/A}) + (1-\alpha)^2\,(\mathrm{BBB/A}),$$

soit

$$(10) \qquad (\mathrm{AAB/A}) = \frac{\alpha}{1-\alpha+\alpha^2}\,(\mathrm{AAA/A}) + \frac{(1-\alpha)^2}{1-\alpha+\alpha^2}\,(\mathrm{BBB/A}),$$

$$(11) \qquad (\mathrm{ABB/A}) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha+\alpha^2}\,(\mathrm{AAA/A}) + \frac{(1-\alpha)}{1-\alpha+\alpha^2}\,(\mathrm{BBB/A}).$$

Toutes les probabilités conditionnelles sont connues si (BBB/A) et (AAA/A) le sont. Pour simplifier les calculs nous pouvons utiliser le fait

que *l'approximation zéro* de Guggenheim ([3]) considère que (BBB/A) est proche de θ_A et (AAA/B) de θ_B, en posant

(12) $$(AAA/B) = \theta_B [1 + \xi\theta_A \theta_B - \eta\theta_A \theta_B],$$

(13) $$(BBB/A) = \theta_A [1 + \xi\theta_A \theta_B + \eta\theta_A \theta_B],$$

où ξ et η représentent respectivement les premier et deuxième ordres du développement.

Nous supposerons également que α s'écarte très peu de la valeur 1/2 et nous poserons $\alpha = (1/2) + \delta$,

(14) $$(AAB/A) = \theta_A \left[1 + \frac{\theta_B \xi}{3}(\theta_A - 2\,\theta_B - 4\,\delta) + \frac{\theta_B \eta}{3}(1 + \theta_B)\right],$$

(15) $$(ABB/A) = \theta_A \left[1 + \frac{\theta_B \xi}{3}(2\,\theta_A - \theta_B - 4\,\delta) + \frac{\theta_B \eta}{3}(1 + \theta_A)\right],$$

en négligeant les termes en $\delta\eta$.

L'utilisation des équations (4) et (5) permet alors de déduire les valeurs de (A/B) et (B/A) en fonction des paramètres η, δ et ξ, qui sont liés par la condition (16), d'après (7) :

(16) $$\eta = 2\,\delta\xi.$$

Il est alors possible, pour une composition donnée de l'alliage de déterminer tous les paramètres à partir de la connaissance des activités des constituants.

TABLEAU

$$(A/A) = \theta_A \left\{1 - \frac{\theta_B^2 \xi}{3}[1 + 2\,\delta\,(\theta_B - \theta_A)]\right\}$$

$$(B/A) = \theta_A \left\{1 + \frac{\theta_A\,\theta_B \xi}{3}[1 + 2\,\delta\,(\theta_B - \theta_A)]\right\}$$

$$(AA/A) = \theta_A \left\{1 - \frac{2}{3}\xi\theta_B^2\,(1 - 2\,\delta\theta_A)\right\}$$

$$(AB/A) = \theta_A \left\{1 + \frac{\theta_B \xi}{3}(\theta_A - \theta_B + 4\,\delta\theta_A\,\theta_B - 2\,\delta)\right\}$$

$$(BB/A) = \theta_A \left\{1 + \frac{2\,\theta_A\,\theta_B\,\xi}{3}(1 + 2\,\delta\theta_B)\right\}$$

$$(AAA/A) = \theta_A \{1 - \theta_B^2\,\xi\,(1 - 2\,\delta)\}$$

$$(AAB/A) = \theta_A \left\{1 + \frac{\theta_B \xi}{3}(\theta_A - 2\,\theta_B - 2\,\delta\theta_A)\right\}$$

$$(ABB/A) = \theta_A \left\{1 + \frac{\theta_B \xi}{3}(2\,\theta_A - \theta_B - 2\,\delta\theta_B)\right\}$$

$$(BBB/A) = \theta_A \{1 + \theta_A\,\theta_B\,\xi\,(1 + 2\,\delta)\}$$

En effet la fonction de grande partition s'écrit en fonction des seuls paramètres μ_A, μ_B, ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB} et des probabilités conditionnelles données dans le tableau. μ_A et μ_B, potentiels chimiques des constituants, sont directement liés aux activités, ε_{AA} et ε_{BB} sont les énergies de paires évaluées

dans les constituants purs. Seule $\varepsilon_{AB'}$, énergie de paire liant un atome A et un atome B est inconnue.

La confrontation des valeurs de l'occupation moyenne d'un site obtenues à partir des fonctions de grande partition des groupes de 1, 2 et 4 sites à la valeur expérimentale de la composition de l'alliage, fournissent trois relations liant ε_{AB} et les paramètres δ et ξ.

Un premier traitement, réalisé dans le cas de l'alliage fer-nickel à 1873 K, permet de voir que, si la dissymétrie de la courbe d'enthalpie de mélange peut être compatible avec le présent traitement, la valeur de l'énergie de paire ε_{AB} ne paraît pas être un facteur complètement indépendant de la concentration des constituants. La théorie de tels systèmes doit donc relever de la méthode générale sans utiliser les hypothèses simplificatrices qui conservent l'intérêt de se rendre compte de la manière dont les différentes probabilités conditionnelles s'écartent suivant le cas, de la composition moyenne définie par θ_A, θ_B.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) A. CARTIER, J. L. GREFFE et J. BARRIOL, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 669.
(2) L. P. HENNEQUIN et A. TORTRAT, *Théorie des probabilités et quelques applications*, Masson, Paris, 1965.
(3) GUGGENHEIM, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 30.

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche associée n° 22
au C. N. R. S.
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la localisation du solvant dans les structures mésomorphes des copolymères biséquencés polystyrène-polydiène.* Note (*) de Mme **Monique Gervais**, MM. **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons montré que dans les gels mésomorphes de copolymères biséquencés polystyrène-polydiène la répartition du solvant entre les séquences polystyrène et polydiène est très différente suivant que la séquence polydiène est constituée par du polyisoprène-1.4 *cis* ou par du polybutadiène-1.2.

Nous avons, depuis quelques années [(1) à (4)], décrit la structure de nombreux copolymères bi et tri séquencés tant à l'état de gels mésomorphes que sous forme de copolymères organisés obtenus par post-polymérisation d'un monomère utilisé comme solvant pour préparer les gels. Dans la présente Note, nous allons discuter la répartition du solvant entre les diverses séquences en nous limitant au cas des copolymères biséquencés polystyrène-polyisoprène-1.4 *cis* (SI) et polystyrène-polybutadiène-1.2 (SB).

Les deux familles de copolymères (SI et SB) manifestent un comportement très différent vis-à-vis de l'évolution des paramètres structuraux avec la teneur en solvant d'une part et de la conservation de la structure lors de la polymérisation du solvant d'autre part. En effet, si nous examinons l'évolution du paramètre caractéristique de la structure lamellaire avec la teneur en solvant, nous constatons qu'elle est de sens opposé pour les deux types de copolymères (*fig.* 1). L'épaisseur totale *d* d'un feuillet élémentaire croît avec la teneur en solvant pour les copolymères SI (821, 822, 823, 824) mais décroît pour les copolymères SB (SB.34 pris à titre d'exemple). De plus, si dans le cas des copolymères SB nous avons toujours pu conserver la structure périodique du gel mésomorphe après polymérisation du solvant monomère (MMA, AcOV, styrène), dans le cas des copolymères SI au contraire nous avons toujours observé une détérioration partielle ou totale de la structure périodique lors de la polymérisation. De telles différences de comportement suggèrent une répartition différente du solvant entre les séquences polystyrène et polydiène pour les deux types de copolymères. Nous avons étudié la répartition du solvant par trois méthodes.

1. Étude des transitions vitreuses par analyse enthalpique. — Dans le cas des copolymères SB la température de transition vitreuse des séquences polybutadiène-1.2 est voisine de 0°C, aussi l'analyse enthalpique différentielle nous a-t-elle permis d'évaluer le coefficient de partage entre les deux types de séquences en mesurant cette température de transition vitreuse dans le copolymère sec et dans des gels mésomorphes de différentes concentrations dans différents solvants (2). Nous avons cons-

tate qu'aux erreurs de mesures près, la température de transition vitreuse des séquences polybutadiène est la même dans le copolymère sec et dans les gels mésomorphes. Donc le solvant ne pénètre pas dans les domaines occupés par les séquences polybutadiène ou s'il y pénètre c'est en très faible quantité (moins de 10 %).

Malheureusement, dans le cas des copolymères SI, il nous a été impossible d'utiliser cette technique, car la transition vitreuse des séquences polyisoprène-1.4 *cis* est située vers — 80°C, c'est-à-dire au voisinage du point de fusion des solvants utilisés.

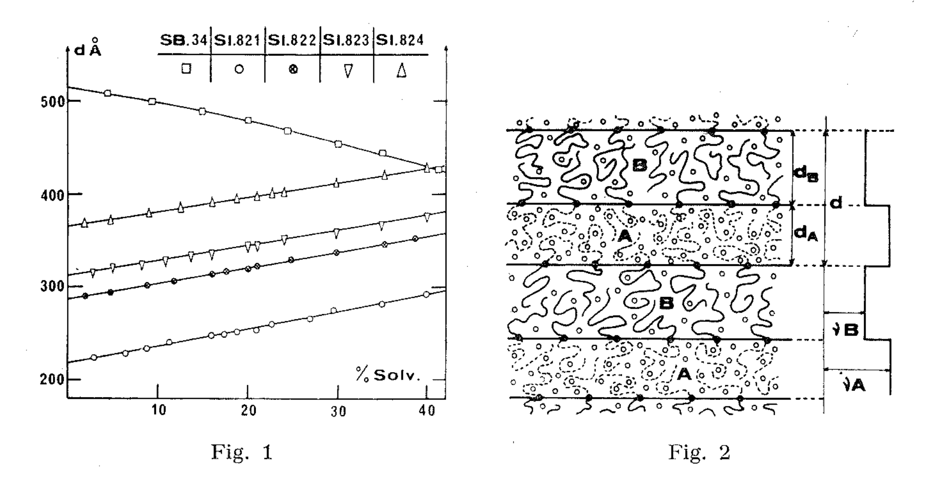


Fig. 1 Fig. 2

2. Analyse du gonflement des séquences. — Nous avons calculé, à partir de l'épaisseur totale d des feuillets, les épaisseurs d_A des lamelles formées par les séquences polystyrène et d_B des lamelles formées par les séquences polydiène (*fig.* 2) en utilisant des formules classiques [2] mais en y introduisant les coefficients φ_A et φ_B reflétant le partage du solvant entre les deux types de séquences :

$$d_B = d\left[1 + \frac{c\,(1 - X_B)\,\bar{v}_A + (1 - c)\,\varphi_A\,\bar{v}_S}{c\,X_B\,\bar{v}_B + (1 - c)\,\varphi_B\,\bar{v}_S}\right]^{-1}, \tag{1}$$

dans cette formule φ_A et φ_B sont les proportions de solvant localisé respectivement dans les lamelles d'épaisseur d_A et d_B ($\varphi_A + \varphi_B = 1$). Puis nous avons tracé les variations de d_A et d_B en fonction de la concentration en solvant pour différentes valeurs de φ_A. En faisant l'hypothèse que toute séquence contenant du solvant doit gonfler si sa teneur en solvant augmente nous avons obtenu $\varphi_A = 0{,}55 \pm 0{,}15$ pour les copolymères SI étudiés.

3. Étude du facteur de structure. — Cette méthode nous a été suggérée par les résultats de l'étude structurale des polymères à l'état sec. Pour obtenir avec des polymères secs cinq raies de diffraction extrê-

TABLEAU

Caractéristiques des copolymères secs

Copolymère	M_w PS	% PS	d_A/d	I_5/I_4	I_4/I_3	I_3/I_2	I_2/I_1
SI.821.........	23 000	74	0,720	20	1	0,4	0,38
SI.822.........	23 000	57	0,540	0,7	0,4	∞	0,00
SI.823.........	23 000	52	0,493	16	0,02	15	0,01
SI.824.........	23 000	45	0,419	0,00	0,76	0,9	0,00
SI.921.........	30 000	63	0,604	0,00	1,6	0,45	0,09
SI.320.........	46 900	73	0,703	2	∞	0,01	0,33
SB.34..........	49 000	50	0,452	1	0,24	2,6	0,013

mement fines, nous préparons d'abord un gel mésomorphe par dissolution du copolymère dans 35 % de solvant puis nous effectuons une évaporation lente du solvant et terminons la mise en condition de nos échantillons par une série de recuits à des températures croissantes comprises entre 110 et 170°C. L'examen des diagrammes de diffraction obtenus avec les copolymères SI à l'état sec montre en effet une variation de l'intensité respective des cinq premiers ordres de diffraction (tableau) avec la composition du copolymère c'est-à-dire avec l'épaisseur respective des lamelles formées par les séquences polystyrène (d_A) et par les séquences polyisoprène (d_B). L'étude de l'intensité respective des différents ordres de diffraction doit donc permettre d'évaluer, dans le cas des gels mésomorphes, l'épaisseur des couches polystyrène et polyisoprène et donc de connaître le coefficient de partage du solvant à l'aide de la formule (1).

Le facteur de structure est donné par la formule [5] :

$$F(s) = \int_{\text{Feuillet}} \rho(z) \cos 2\pi sz \, dz, \tag{2}$$

où Oz est la direction perpendiculaire au plan du feuillet et $\rho(z)$ la distribution de la densité électronique schématisée sur la figure 2.

En tenant compte de la symétrie de la structure et en exprimant les résultats en fonction du rapport d_A/d de l'épaisseur de la couche de polystyrène à l'épaisseur totale du feuillet on obtient

$$F\left(\frac{d_A}{d}\right) = (\nu_A - \nu_B)\, d_A \frac{\sin \pi n \dfrac{d_A}{d}}{\pi n \dfrac{d_A}{d}}, \tag{3}$$

où n est l'ordre de diffraction et ν_A et ν_B sont les nombres d'électrons par angström cube des lamelles d'épaisseur d_A et d_B.

Comme nous comparons les intensités des raies de diffraction d'ordre n et $n-1$ les calculs se simplifient car le facteur $(\nu_A - \nu_B)\, d_A$ s'élimine.

Ainsi, pour le copolymère SI.822 en solution dans 35 % de toluène par exemple, nous mesurons $I_2/I_1 = 0{,}03$; $I_3/I_2 = 3{,}5$; $I_4/I_3 = 1{,}3$ et $I_5/I_4 = 0{,}1$ et nous en déduisons pour le coefficient de partage φ_A (qui serait égal à 1 si tout le solvant était localisé dans la couche polystyrène), la valeur

$$\varphi_A = 0{,}65.$$

Pour l'ensemble des six copolymères SI étudiés à des concentrations en toluène comprises entre 20 et 40 % nous obtenons

$$\varphi_A = 0{,}61 \pm 0{,}16,$$

ce qui signifie que le toluène se répartit entre les deux séquences des copolymères SI à raison de 60 % environ dans les séquences polystyrène et 40 % environ dans les séquences polyisoprène.

Pour le copolymère SB.34, que nous avons étudié en solution dans le MMA, nous avons obtenu des valeurs de φ_A variant entre 0,90 et 0,97, ce qui signifie que dans les copolymères SB le MMA est pratiquement entièrement localisé dans les lamelles contenant les séquences polystyrène comme le montrait déjà les résultats d'analyse enthalpique différentielle.

Conclusion. — Nous avons montré que la répartition du solvant entre les séquences polystyrène et polydiène est très différente suivant que la séquence polydiène est constituée par du polyisoprène-1.4 *cis* ou par du polybutadiène-1.2. Malheureusement la détermination du coefficient de partage à partir de l'intensité respective des différents ordres de diffraction est très imprécise, non pas du fait de l'utilisation d'un nombre relativement faible de raies de diffraction : 5, mais à cause de l'impossibilité de mesurer avec précision sur des films l'intensité de raies de diffraction aux très petits angles de Bragg.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(¹) A. Douy, R. Mayer, J. Rossi et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7, 1969, p. 103.
(²) M. Gervais, A. Douy et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 13, 1971, p. 289.
(³) A. Douy et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14, 1971, p. 191.
(⁴) A. Douy et B. Gallot, *Makro. Chemie*, 156, 1972, p. 81.
(⁵) T. Gulik, E. Rivas et V. Luzzati, *J. Mol. Biol.*, 27, 1967, p. 303.

Centre de Biophysique moléculaire,
avenue de la Recherche Scientifique
45100 *Orléans-la-Souree.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *L'utilisation de la tri-allyloxy*-1.3.5-*triazine dans la préparation de molécules-modèle de polystyrène.* Note (*) de MM. **Marius Hert**, **Claude Strazielle** et **Jean Herz**, présentée par M. Georges Champetier.

Présentation d'une méthode de synthèse de polymères-modèle à structure ramifiée en « étoile » à quatre branches et en « peigne ». Cette méthode de préparation est une généralisation de la synthèse de polystyrène en « étoile » à trois branches qui procède par réaction d'un polymère ω-carbanionique avec la tri-allyloxy-triazine et qui a été décrite antérieurement.

Un vif intérêt s'est manifesté récemment pour les polymères à ramification contrôlée. Seules les molécules à structure bien définie, en étoile ou en peigne par exemple, permettent d'étudier de façon précise l'influence des ramifications sur les propriétés physiques des polymères. On comprend ainsi que plusieurs méthodes de synthèse de polymères-modèle ramifiés aient été décrites récemment.

Nous avons présenté dans un précédent travail ([1]) une méthode de synthèse de molécules en étoile à trois branches. Cette méthode est basée sur la réaction de désactivation d'un polystyrène « vivant » ω-carbanionique sur un réactif électrophile trifonctionnel; la tri-allyloxy-1.3.5-triazine. Nous avons pu montrer que cette réaction a un caractère quantitatif, ne s'accompagne d'aucune réaction parasite et conduit à des molécules comportant trois chaînes de polystyrène liées à un noyau triazine central.

Nous avons poursuivi ces recherches et dans la présente Note nous décrirons une méthode de préparation de polystyrènes en étoile à quatre branches et de polymères en peigne à greffons équidistants. Nous avons constaté que, si les carbanions styryle réagissent quantitativement et rapidement sur les trois fonctions allyloxy du TT, l'attaque de ce même produit par le carbanion diphényléthyle est plus lente et incomplète. Quand les deux premières fonctions allyloxy ont réagi, la troisième montre une assez grande inertie, due probablement à des raisons stériques. C'est cette différence de réactivité que nous avons utilisée dans les deux synthèses que nous allons décrire.

1. Polystyrènes ramifiés a quatre branches. — La réaction du tétraphényldisodiobutane (produit de dimérisation du diphényléthylène sous l'action du sodium en milieu THF) sur le TT, présent en grand excès, conduit au composé suivant, que nous avons pu isoler du milieu réactionnel :

$$(\text{All—O})_2\text{C}_3\text{N}_3\text{—C}(\varphi)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}(\varphi)_2\text{—C}_3\text{N}_3(\text{O All})_2$$

All : $—CH_2—CH=CH_2$

Les quatre fonctions allyloxy de ce composé sont sensiblement équi-réactives si on les fait réagir en proportions stœchiométriques avec un polystyrène vivant monocarbanionique l'attaque nucléophile se produit : les sites carbanioniques se désactivent sur les noyaux triazine. Le mode opératoire est celui décrit antérieurement.

TABLEAU I

Réf.	Précurseur M_w DDL	Précurseur M_n Osm	Précurseur M_w/M_n	Étoile M_w	Étoile M_n	Étoile M_w/M_n	([a])
PSDT X.....	17 500	17 000	1,03	69 500	56 500	1,2	3,97
PSDT VI....	65 000	60 000	1,1	252 000	216 000	1,13	3,9
PSDT III....	77 000	71 000	1,08	312 000	271 000	1,15	4,05
PSDT IV....	141 000	126 000	1,12	580 000	475 000	1,2	4,1
PSDT VII...	210 000	185 000	1,13	870 000	–	–	4,14
PSDT IX....	520 000	–	–	2 210 000	–	–	4,25

([a]) $M_{w,\ \text{étoile}}/M_{w,\ \text{branche}}$

Nous avons caractérisé les produits obtenus par les techniques habituelles : diffusion de la lumière, viscosimétrie, osmométrie et par chromatographie liquide sur gel perméable (GPC). Le tableau I résume les principaux résultats relatifs aux masses moléculaires des polymères précurseurs et des polymères ramifiés. Ces résultats nous permettent d'affirmer que des polystyrènes en étoile à quatre branches ont été obtenus avec un rendement très satisfaisant. Dans le cas où le polymère contient une faible proportion de polymère précurseur linéaire, la séparation s'opère sans difficulté.

2. Polymères en « peigne ». — C'est toujours la différence de réactivité signalée précédemment, qui nous a permis d'envisager la synthèse d'un nouveau type de polymère en peigne, caractérisé par la quasi-équidistance des greffons le long du squelette principal.

Rappelons que les méthodes utilisées, jusqu'à présent, pour la préparation de polymères en peigne conduisaient toujours à une distribution statistique des greffons le long des chaînes [([2]), ([3]), ([4])].

La méthode que nous avons mis au point procède en deux étapes. On prépare dans un premier temps un polystyrène « vivant » bicarbanionique que l'on fait réagir sur le 1.1-diphényléthylène afin de doter les deux extrémités de sa chaîne de carbanions diphénylméthyle dont nous avons vu qu'ils sont moins réactifs. Ce polymère vivant, mis en présence de TT en léger excès, conduit à une réaction de « polycondensation », chaque motif TT ne réagissant dans ces conditions que par ses deux groupes allyloxy. La décoloration de la solution s'accompagne d'un accroissement important de sa viscosité.

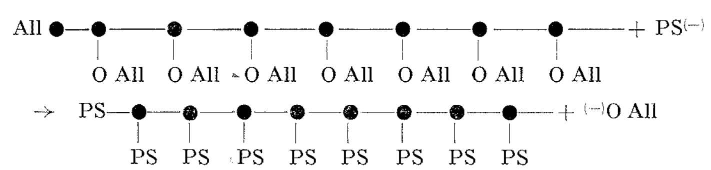
La masse moléculaire moyenne du polymère obtenue est un multiple d'environ 8 à 10 de celle du polymère précurseur. La distribution des masses moléculaires est large ($M_w/M_n \geq 2$). Le comportement viscosimétrique des

fractions qui sont issues de ces produits se confond avec celui des polymères linéaires de référence de même masses moléculaires. Il se confirme donc que la réaction du polystyrène α, ω-dicarbanionique avec le TT, dans les conditions décrites, conduit à un polymère segmenté schématiquement représenté ainsi :

$$(-)\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{C}}-CH_2-\left[CH_2-\underset{\varphi}{CH}\right]_n-CH_2-\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{C}}(-)+TT$$

$$\rightarrow \text{All O}-\underset{\substack{N \\ \quad C \\ | \\ \text{O All}}}{C}{\overset{N}{\frown}}C-\left[\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{C}}-CH_2-\left(CH_2-\underset{\varphi}{CH}\right)_n-CH_2-\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{C}}-C{\overset{N}{\frown}}\underset{\substack{N \quad N \\ C \\ | \\ \text{O All}}}{C}\right]_m+{}^{(-)}\text{O All}$$

Le polymère segmenté ainsi obtenu porte sur chaque noyau triazine une fonction allyloxy libre qui est susceptible de réagir dans un deuxième temps sur les carbanions styryle de polystyrène vivant. Il suffit, en effet, de préparer une solution de polystyrène monocarbanionique et de la mélanger avec le polymère segmenté obtenu dans la première étape pour que le greffage se produise, on peut schématiser cette réaction comme suit :



Les résultats des mesures de caractérisation effectuées sont résumés au tableau II, sur lequel sont portés les valeurs des masses moléculaires

TABLEAU II

Réf.	Séquence	Squelette et nombre de séquences *n*	Greffon	Masse moléculaire polymère ramifié	Nombre de greffons *p*
PSGT 1.....	30 000	210 000 (7)	74 000	940 000	10
PSGT 2 *b*...	10 700	140 000 (13)	8 000	242 000	13
PSGT 2 *c*....	10 700	190 000 (13)	21 300	422 000	13

du précurseur, du polymère segmenté, du greffon individuel et du polymère en peigne. On constate l'accord très satisfaisant entre le degré de polycondensation qui détermine le nombre de fonctions allyloxy encore disponibles et le nombre de greffons fixés au cours de la deuxième étape.

Cette méthode de préparation de polystyrènes ramifiés en peigne permet donc de choisir à volonté les caractéristiques précises de la molécule-modèle à savoir :

— la distance (sensiblement constante) entre points de ramification;
— la longueur du squelette;
— la longueur du greffon.

Des études physicochimiques sont en cours sur ces polymères.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

([1]) J. Herz, M. Hert et C. Strazielle, *Makromol. Chem.*, 160, 1972, p. 213.
([2]) D. Decker, *Makromol. Chem.*, 125, 1969, p. 136.
([3]) F. Candau et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 160, 1972, p. 213.
([4]) J. Pannell, *Polymer.*, 13, 1972, p. 2.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur la nature des états excités intervenant dans les réactions photochimiques de l'α-pyrone, de la γ-pyrone, de la coumarine et de la chromone.* Note (*) de MM. **Hossaïne Bouanani** et **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

1. Introduction. — Les structures électroniques π de l'état fondamental et du premier état excité ont été établies au moyen de la méthode de Pople. La structure π des triplets correspondants a été obtenue au moyen de la version sans contrainte de spin de cette même méthode ([1]). Le calcul des intégrales biélectroniques coulombiennes a été effectué à l'aide des relations de Pariser ($\gamma_{rr} = I_r - A_r$) et de Mataga-Nishimoto. Notre but sera de chercher à correler les modifications de structure intervenant lors du passage de l'état fondamental à l'un des états excités avec les données photochimiques expérimentales. On peut ainsi, espérer apporter quelques éclaircissements sur la nature et la multiplicité de l'état excité contrôlant une réaction donnée. Nos raisonnements s'appuieront sur les indices statiques. Divers auteurs ont en effet, montré que les indices dynamiques ne conviennent pas à l'étude théorique des réactions photochimiques ([2]).

2. Commentaires concernant les diagrammes de structure π des divers états. — L'analyse des divers diagrammes de structure π (*fig.*) permet de dégager plusieurs grands traits :

a. Les trois états de chacune des quatre molécules étudiées peuvent par ordre d'indice d'accumulation de charge et de la polarité décroissants, se classer comme suit : premier singulet excité, état fondamental, premier triplet excité. Le passage de l'état fondamental au premier singulet excité devrait donc se traduire par une augmentation de la basicité; le contraire devrait être observé lors du passage de l'état fondamental au premier triplet excité.

b. Les ordres de liaison, qui sont les plus élevés dans l'état fondamental, diminuent dans les deux premiers états ππ* excités et cette diminution est particulièrement nette dans l'état triplet.

c. Les indices de valence libre augmentent sous l'effet de l'excitation; l'accroissement étant le plus grand lorsqu'on passe de l'état fondamental au premier triplet. Les premiers triplets ππ* excités apparaissent donc, compte tenu de leurs faibles accumulations de charges, comme des états à activité essentiellement radicalaire.

d. En ce qui concerne les premiers états triplets, l'on remarque de très fortes densités de spin, de même signe, sur les carbones de la liaison 3-4 de l'α-pyrone et de la coumarine et sur le carbone et l'oxygène du carbonyle qui porte la densité de spin la plus forte.

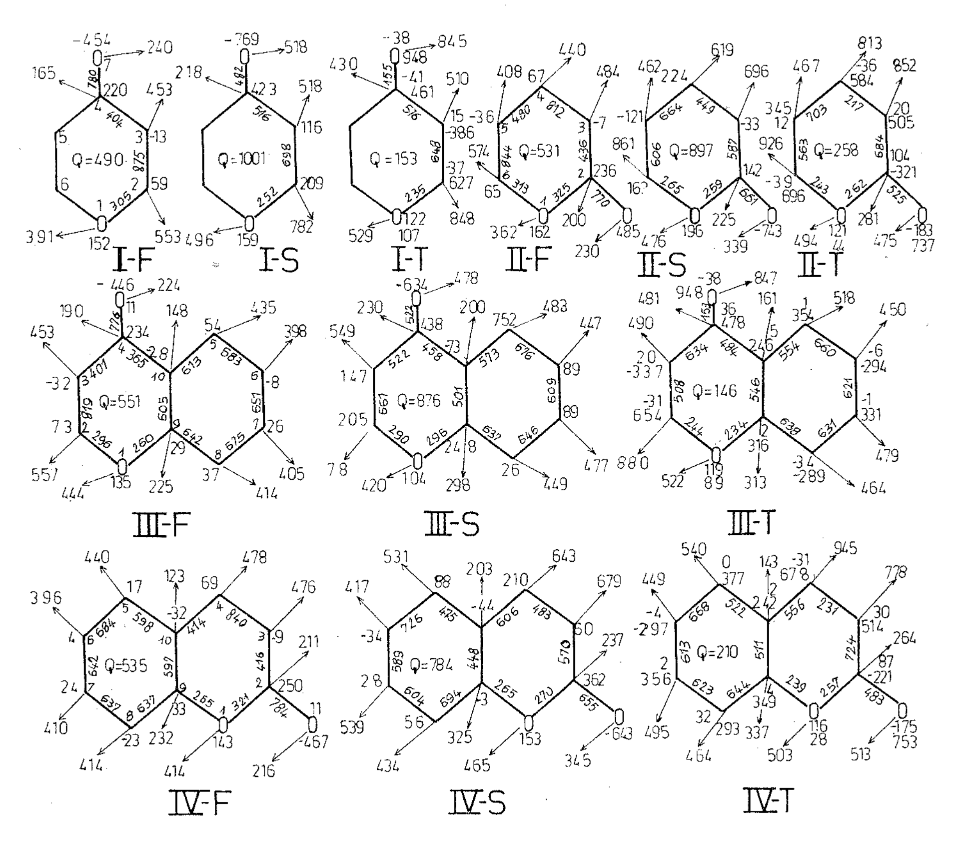


Fig. 1. — Paramètres : Potentiels d'ionisation en électrons-volts : $I_c = 11{,}16$, $I_{\dot{o}} = 17{,}28$, $I_{\ddot{o}} = 34{,}15$, Intégrales coulombiennes monocentres en électrons-volts : $\gamma_{cc} = 11{,}13$, $\gamma_{\dot{o}\dot{o}} = 15{,}27$, $\gamma_{\ddot{o}\ddot{o}} = 19{,}54$; Intégrales de cœur en électrons-volts : $\beta^c_{cc} = -2{,}390$, $\beta^c_{c\ddot{o}} = -2{,}375$, $\beta^c_{c\dot{o}} = -2{,}250$.F, S et T désignent respectivement l'état fondamental et les premiers états excités singulet et triplet. Les indices de structure sont donnés en 10^{-3}. Q = Indice d'accumulation de charges (somme des charges de même signe). Les densités de spin brutes sont données en dessous des charges. Les indices de valence libre des oxygènes ont été calculés avec $N_{max} = 1$.

3. Discussion sur les mécanismes des réactions photochimiques des molécules étudiées. — P. Yates et coll. [3] ont montré que sous l'effet de l'irradiation, la γ-pyrone donne des photodimères en forme de cage dans lesquels les deux molécules se placent tête à queue. Les diagrammes I-S et I-T indiquent que les indices de valence libre des carbones 2, 3, 5 et 6 participant à la formation de la cage, ne sont, dans

l'état triplet, que légèrement supérieurs à ceux du singulet excité. Il semble donc difficile de choisir entre ces deux états sur le seul critère des indices de valence libre. Le fait que les deux molécules de γ-pyrone se placent tête à queue dans le photodimère pourrait laisser supposer que le singulet excité est l'état réactif. Si, comme il est raisonnable de l'admettre, la réaction se fait par attaque d'une molécule excitée sur une molécule restée à l'état fondamental, c'est dans l'hypothèse d'un état excité singulet et pour la position tête à queue que les attractions électrostatiques seront, dans la phase d'approche, les plus favorables à la réaction. J. W. Hanifin et E. Cohen [4] ont montré expérimentalement que la chromone donne des photoadditions sur la liaison 2-3. Les diagrammes III-S et III-T indiquent que la réactivité de la liaison 2-3 augmente dans les états excités. La somme des indices de valence libre des carbones 2 et 3 est, dans l'état triplet, légèrement supérieure à celle du singulet. De plus, l'ordre de la liaison 2-3 est assez nettement plus faible dans le triplet et les carbones 2 et 3 portent, dans ce dernier état, de fortes densités de spin de signe contraire. Il semblerait donc que l'état triplet présente, pour les photoadditions sur la liaison 2-3, une situation légèrement plus favorable que celle qui correspond au singulet. Ces conclusions iraient dans le sens des affirmations de Hanifin et Cohen [4] puisque l'état réactif serait, d'après ces auteurs, un état triplet. En fait, les différences de structures entre ces deux états ne sont, à notre sens, pas assez nettes pour que l'on puisse considérer le problème comme résolu. Les réactions photochimiques de l'α-pyrone peuvent faire intervenir soit les carbones des liaisons 3-4 ou 5-6, soit les carbones 3 et 6. L'on obtient ainsi des dimérisations de type 2 + 2, 2 + 4 ou 4 + 4 et une isomérisation qui comporte la formation d'une liaison σ entre les carbones 3 et 6. D'après W. H. Pirkle et L. H. Mc Kendry [5], l'isomérisation de l'α-pyrone se ferait par l'intermédiaire d'un état excité singulet. Les diagrammes II-S et II-T indiquent des indices de valence libre F_3 et F_6 et un ordre de liaison p_{45} plus élevés dans l'état triplet que dans le singulet excité. De plus, les carbones 3 et 6 portent, dans l'état triplet, de fortes densités de spin de même signe. Il semblerait donc que le triplet puisse présenter, pour la photoréaction, une situation plus favorable que celle du singulet excité. Divers auteurs [*voir* [2]] ont suggéré que, lorsqu'une isomérisation se fait par photocyclisation, la variation de l'ordre de liaison π, correspondant aux deux atomes entre lesquels s'établit la liaison σ, du produit final, pouvait constituer un critère de réactivité. Pour l'α-pyrone, l'ordre de liaison p_{36} passe de — 0,371 dans l'état fondamental à 0,077 dans l'état singulet et 0,032 dans le triplet. Ces résultats montrent que l'excitation favorise nettement la création d'une liaison σ entre 3 et 6 et que l'état singulet semble offrir, pour l'établissement de cette liaison, une voie un peu plus avantageuse. Ces conclusions sont en désaccord avec celles auxquelles conduisent les indices de valence libre et l'ordre de liaison p_{45}. Il ne nous semble donc

pas possible, sur la base des résultats théoriques de ce travail, d'infirmer ou de confirmer l'hypothèse faite par Pirkle et Mc Kendry ([5]). En ce qui concerne les diverses photodimérisations auxquelles donne lieu l'α-pyrone, l'hypothèse généralement admise est le passage par l'état triplet ([5]). Nos calculs confirment une telle hypothèse, aussi bien pour les additions de type 2 + 2 que 2 + 4 ou 4 + 4. C'est en effet, dans l'état triplet que les indices de valence libre sont les plus élevés et que les ordres des liaisons 3-4 et 5-6 sont les plus faibles. L'ordre de laison π p_{34} est, en particulier, beaucoup plus faible dans le triplet que dans le singulet. La coumarine donne des photodimères [([6]), ([7])]. Ces photodimères font intervenir les carbones 3 et 4 et selon G. S. Hammond et coll. ([7]), la réaction se ferait par l'intermédiaire d'un état triplet excité. Les diagrammes IV-S et IV-T montrent que la liaison 3-4 est, dans le premier état triplet, beaucoup plus réactive que dans l'état fondamental ou dans le premier état singulet excité. Ces résultats théoriques confirment donc les suppositions de Hammond et coll. ([7]). Remarquons enfin que nous avons, dans ce travail, admis que les états photochimiquement actifs étaient des états $\pi\pi^*$ excités. Ceci constitue, en fait, une hypothèse. Le fait que les indices statiques π nous aient conduits à des conclusions, qui, dans leurs grands traits, se trouvent en accord avec les données expérimentales, constitue une justification théorique de cette hypothèse.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

([1]) A. Brickstock et J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 901.
([2]) R. Daudel, *Advan. in Quantum Chem.*, Academic Press, New-York, 5, 1970, p. 1.
([3]) P. Yates et coll., *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 4046 et 4052.
([4]) J. W. Hanifin et E. Cohen, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1419; p. 5421.
([5]) W. H. Pirkle et L. H. Mc Kendry, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5279.
([6]) H. Morrison, H. Curtis et T. Mc Dowell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5415.
([7]) G. S. Hammond, C. A. Stout et A. A. Lamola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3103.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale par les rayons X de la 1-β-D-arabinofurannosyl-cytosine.* Note (*) de Mme **Odette Lefebvre-Soubeyran** et M. **Pierre Tougard**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure cristalline de la 1-β-D-arabinofurannosyl-cytosine étudiée par la diffraction des rayons X a été résolue à l'aide des méthodes directes. Les principaux caractères stéréochimiques de cette molécule sont précisés.

La 1-β-D-arabinofurannosyl-cyrosine est l'antimétabolite le plus puissant de la série des arabinosyl-nucléosides. Afin d'apporter des informations nouvelles sur ce composé, nous avons étudié sa structure cristalline par la diffraction des rayons X. Ce travail fait suite à deux études précédentes sur l'arabinofurannosyl-5-bromo-uracile ([1]) et l'arabinosyl-thymine ([2]).

Le produit microcristallin qui avait été fourni par M. Privat de Garilhe a été recristallisé par évaporation lente d'une solution aqueuse de ce composé. Les clichés de diffraction des rayons X indiquent que le réseau cristallin appartient au système orthorombique avec la symétrie du groupe spatial $P\,2_12_12_1$. La maille cristalline a pour dimensions :

$$a = 7{,}42 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad b = 8{,}46 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad c = 16{,}1 \pm 0{,}1\ \text{Å}$$

et contient quatre molécules.

Un cristal de 0,2 mm d'épaisseur a été monté suivant la direction *a* sur un goniomètre de Weissenberg et huit strates du réseau réciproque ont été enregistrées sur films en équiinclinaison avec la radiation K_α du cuivre. 1200 réflexions ont ainsi pu être mesurées par densitométrie. Après avoir effectué les corrections de Lorentz-polarisation et de Phillips, nous avons évalué par la méthode de Wilson les facteurs d'échelle des différentes strates et le coefficient d'agitation thermique ($B = 1{,}5\ \text{Å}^2$), puis calculé les facteurs de structure normalisés « E ». Leur répartition et leurs moyennes statistiques correspondent aux valeurs théoriques données par I. L. Karle et coll. ([3]) pour une structure non centrée.

$$\langle |E^2 - 1| \rangle = 0{,}76, \qquad \langle |E| \rangle = 0{,}89;$$

$E > 1$ pour 439 réflexions (soit 36 %),

$E > 2$ pour 22 réflexions (soit 1,8 %).

La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique décrite par J. Karle et coll. ([4]) associée au calcul de la fonction des phases définie par Riche ([5]). Les résultats des différents calculs ont été résumés dans le tableau I. Parmi les réflexions qui donnent le plus grand nombre de relations de phases avec une probabilité d'exactitude suffisante ($E > 1{,}5$) nous avons sélectionné : (6 1 0), (0 2 3) et (3 0 8) pour fixer l'origine, (1 5 0)

TABLEAU I

h k l	E	T	« 1 »	« 2 »	« 3 »	« 4 »	« 5 »	« 6 »	Solution
6 1 0.....	2,37	–	0	0	0	0	0	0	0
0 2 3.....	2,11	–	0	0	0	0	0	0	0
3 0 8.....	2,03	–	0	0	0	0	0	0	0
1 5 0.....	1,98	*f*	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
3 1 15.....	2,72	*a*	0	0	0	0	0	0	0
3 1 13.....	2,43	*b*	0	0	0	0	0	0	0
1 5 3.....	2,39	*c*	$3\pi/2$	$7\pi/4$	$3\pi/2$	$7\pi/4$	$\pi/2$	$\pi/4$	$3\pi/2$
2 8 4.....	2,55	*d*	$3\pi/2$	$5\pi/4$	$\pi/2$	$\pi/4$	$3\pi/2$	$3\pi/4$	$3\pi/2$
4 1 14.....	2,10	*e*	π	0	0	π	0	π	0
F_1 (*a, b, c, d*)............			84	–	72	–	65	55	Fonctions des phases
F_2 (*a, b, c, d, e*)..........			60	49	52	55	42	–	
F_3 (*a, b, c, d, e, f*)........			59	45	53	49	–	–	
R_{Karle}..................			0,390	0,355	0,400	0,420	Après affinement des phases		
N phases calc...........			233	245	232	233			
N pics 500.............			7	16	6	5	Dans la synthèse de Fourier		
Hauteur maximale......			1900	1350	1850	1700			

pour déterminer le sens du trièdre de référence et (3 1 15), (3 1 13), (1 5 3), (2 8 4) affectées des phases symboliques *a*, *b*, *c*, *d*. Un cycle d'addition symbolique effectué sur ce premier ensemble a porté à 25 le nombre de phases connues, ces dernières ayant servi de base au calcul de la fonction des phases F_1 (*a*, *b*, *c*, *d*) à l'aide du programme DEVIN de Riche ([6]). F_1 présente quatre maximums dont les hauteurs rapportées à 100 varient de 55 à 84. Afin d'assurer un bon départ à l'extension du nombre des

TABLEAU II

Atome	*x/a*	*y/b*	*z/c*
N (4)..................	0,233	0,651	0,912
O (2)..................	0,840	0,571	0,942
C (2)..................	0,681	0,553	0,966
N (3)..................	0,540	0,617	0,925
C (4)..................	0,372	0,592	0,954
C (5)..................	0,339	0,499	0,028
C (6)..................	0,483	0,437	0,067
N (1)..................	0,653	0,460	0,037
C (1')..................	0,805	0,381	0,079
C (2')..................	0,889	0,477	0,152
C (3')..................	0,965	0,344	0,206
C (4')..................	0,829	0,208	0,193
O (1')..................	0,739	0,241	0,116
O (2')..................	0,759	0,566	0,198
O (3')..................	0,138	0,303	0,173
C (5')..................	0,692	0,187	0,263
O (5')..................	0,604	0,397	0,283

phases, la réflexion (4 1 14) a été alors ajoutée à la liste des symboles et la fonction des phases F_2 (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) calculée comme précédemment après un cycle d'addition symbolique. On y retrouve cinq maximums de hauteurs nettement moindre (de 42 à 60). Une analyse de F_2 a fait apparaître que (1 5 3) déterminerait le sens de l'énantiomorphe avec plus de certitude que (1 5 0). La fonction des phases F_3 (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*) effectuée en considérant que (1 5 0) était un sixième symbole montre quatre maximums bien accentués bien que de hauteur relativement basse (de 45 à 59). Les quatre combinaisons de phases correspondantes ont été soumises à un affinement des phases par la formule des tangentes de J. Karle et H. Hauptman ([7]). Après 10 cycles d'affinement effectués en abaissant progressivement jusqu'à 1,1 le seuil des « E » admis dans les calculs il n'était pas possible d'établir une discrimination nette entre les quatre hypothèses. Les quatre séries de Fourier ont alors été calculées et l'une d'entre elles pour laquelle la répartition des hauteurs de pics était nettement plus favorable (16 sommets entre 500 et 1300 au lieu de 5 ou 6 entre 500 et 1900) était la solution. Les 17 pics les plus forts correspondent aux 17 atomes O, N et C de la molécule. Trois cycles d'affinement par moindres carrés abaissaient la valeur du facteur d'accord de 0,24 à 0,10.

La figure représente une projection de la molécule telle qu'elle a été obtenue sur les synthèses de Fourier. Les coordonnées atomiques sont portées sur le tableau II. Dans son état actuel, cette étude structurale apporte quelques résultats importants concernant la conformation moléculaire. L'orientation relative de la base par rapport au sucre confère à la molécule une configuration « anti » ([8]). L'atome C (2′) est situé à 0,5 Å

du plan moyen des quatre autres atomes du cycle furannose et du même côté que C (5'). La conformation du cycle furannose est donc C (2') *endo*. Enfin, la conformation autour de la liaison C (4')—C (5') est gauche-gauche [9]. Une description plus détaillée des techniques et des résultats sera exposée ultérieurement.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) P. Tougard, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 37, 1969, p. 961.
(2) P. Tougard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 878.
(3) I. L. Karle, K. S. Diagonette et S. A. Brenner, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 713.
(4) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(5) C. Riche, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1422.
(6) C. Riche, 1972, Communication personnelle.
(7) J. Karle et H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.
(8) J. Donohue et K. N. Trueblood, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 363.
(9) E. Shefter et K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 1065.

Laboratoire de Cristallochimie,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-*[6.4.0.0$^{2.7}$] *dodécatriène*-2.4.6 *ol*-1. Note (*) de MM. **Alain Courtois**, **Jean Protas**, **Gérald Guillaumet** et **Paul Caubère**, présentée par M. Jean Wyart.

Le parabromobenzoate du tricyclo-[6.4.0.0$^{2.7}$] dodécatriène-2.4.6 ol-1 cristallise dans le système monoclinique avec $a = 6{,}29$ Å, $b = 14{,}73$ Å, $c = 16{,}99$ Å, $\beta = 90°30'$ et le groupe spatial P $2_1/c$. La structure cristalline a été résolue à l'aide d'une méthode directe de détermination des phases. Le facteur résiduel est égal à 0,074.

La condensation dans le tétrahydrofuranne de l'énolate de la cyclohexanone sur le benzyne engendre, parmi les produits de la réaction, un alcool aromatique (1). Les données spectrales (RMN et ultraviolet) sont compatibles avec un système benzocyclobuténique tricyclique.

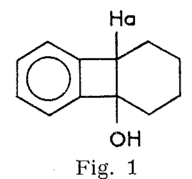


Fig. 1

En outre, le fait que l'on observe, dans le spectre RMN, un triplet pour l'hydrogène H_a indiqué sur la figure 1 laisse supposer une stéréochimie *cis* pour la jonction cycle à quatre carbones-cycle non aromatique.

Afin de prouver définitivement l'exactitude de la structure moléculaire proposée, nous avons préparé des monocristaux du parabromobenzoate correspondant (F 96-97°) et déterminé la structure cristalline par diffraction des rayons X. Ce travail s'inscrit dans le cadre plus général d'une étude radiocristallographique d'alcools à trois cycles accolés.

Le cristal du parabromobenzoate considéré appartient à l'holoédrie du système monoclinique. Les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir d'un diagramme de poudre réalisé en rayonnement strictement monochromatique (CuK_{α_1}) par la méthode de Seemann-Bohlin : $a = 6{,}29$ Å, $b = 14{,}73$ Å, $c = 16{,}99$ Å, $\beta = 90°30'$ ($V = 1573$ Å^3, $d_c = 1{,}51$ g/cm^3). Le groupe spatial est P $2_1/c$ et il y a quatre molécules par maille. L'enregistrement a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles (rayonnement : CuK_α; 1606 réflexions observées). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz-polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été déterminée par une méthode directe de calcul des phases [(2), (3), (4)]. Le facteur résiduel final, calculé à l'aide des réflexions dont la valeur σ (I)/I est inférieure à 0,20 (1292 réflexions), s'abaisse à R = 0,074. Les tableaux I et II rassemblent les coordonnées atomiques d'une molécule et les coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope individuel corres-

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

(La déviation standard $10^4\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
BR........	—1 011 (2)	3 549 (2)	3 400 (1)	639	96	46	— 11	—122	4
CP 1.......	2 357 (18)	3 883 (8)	5 819 (7)	355	55	35	— 80	— 1	2
CP 2.......	272 (20)	3 614 (12)	5 771 (8)	384	118	36	—127	25	— 3
CP 3.......	— 717 (21)	3 492 (18)	5 048 (9)	454	131	44	—160	— 1	6
CP 4.......	366 (20)	3 670 (9)	4 382 (8)	490	74	42	—128	— 13	—19
CP 5.......	2 483 (25)	3 936 (16)	4 419 (9)	491	121	36	— 81	34	—18
CP 6.......	3 461 (21)	4 024 (17)	5 149 (8)	468	107	39	—140	43	— 2
C..........	3 492 (18)	4 046 (12)	6 575 (7)	280	44	38	47	47	1
O 1........	2 180 (11)	3 969 (7)	7 189 (5)	342	64	31	— 28	— 15	6
O 2........	5 365 (10)	4 202 (13)	6 640 (4)	289	94	49	— 51	19	— 7
C 1........	3 007 (15)	4 207 (15)	7 964 (7)	266	46	35	15	19	—17
C 2........	3 910 (15)	5 115 (8)	8 061 (7)	288	28	33	36	— 29	18
C 3........	5 663 (17)	5 667 (16)	7 880 (7)	333	61	36	— 30	— 28	— 2
C 4........	5 576 (24)	6 559 (15)	8 180 (8)	459	72	42	— 36	32	—24
C 5........	3 884 (21)	6 865 (20)	8 626 (8)	683	65	46	—103	52	15
C 6........	2 176 (27)	6 289 (8)	8 824 (8)	754	72	35	—161	36	2
C 7........	2 272 (17)	5 409 (12)	8 518 (6)	219	22	39	125	1	10
C 8........	1 065 (19)	4 545 (14)	8 470 (6)	237	49	39	23	— 8	9
C 9........	769 (18)	4 013 (14)	9 222 (7)	388	80	40	—103	29	—13
C 10.......	2 821 (23)	3 880 (11)	9 679 (9)	480	116	41	—213	27	—14
C 11.......	4 739 (21)	3 576 (13)	9 185 (8)	435	89	42	— 75	— 28	5
C 12.......	4 201 (17)	3 392 (14)	8 324 (7)	396	64	48	— 53	22	—16

TABLEAU II

Atomes d'hydrogène.
Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) *et facteur d'agitation thermique isotrope*

Atomes	x	y	z	B_j (Å²)	Atomes	x	y	z	B_j (Å²)
HP 2.....	— 60	350	630	7,23	H 91	— 33	437	959	5,74
HP 3.....	—233	326	502	8,23	H 92......	13	336	908	5,74
HP 5.....	335	407	389	8,53	H 101.....	322	451	996	7,64
HP 6.....	511	421	518	7,00	H 102.....	255	338	12	7,64
H 3......	697	543	754	5,44	H 111.....	592	410	921	7,32
H 4......	686	701	806	7,00	H 112.....	537	297	944	7,32
H 5......	387	755	882	7,58	H 121.....	564	328	801	5,84
H 6......	89	651	919	7,39	H 122.....	322	280	828	5,84
H 8......	— 39	460	814	4,98					

pondant. Les atomes d'hydrogène ont été incorporés au calcul des facteurs de structure en les plaçant théoriquement (C—H = 1,07 Å) et leur facteur d'agitation thermique isotrope a été déterminé par la relation $B_H = 1{,}6 \times B_c - 2{,}0$ [5].

Le modèle moléculaire réalisé à partir de ces résultats confirme sans ambiguïté la conformation proposée pour l'alcool. La figure 2, projection

de la molécule sur le plan moyen déterminé par les atomes C 3, C 6, C 10 et C 11, indique les valeurs des distances interatomiques en angströms et les valeurs des angles de liaisons dans le cycle à quatre atomes de carbone. Les déviations standard sont de l'ordre de 0,02 Å pour les distances et de 1,5° pour les angles.

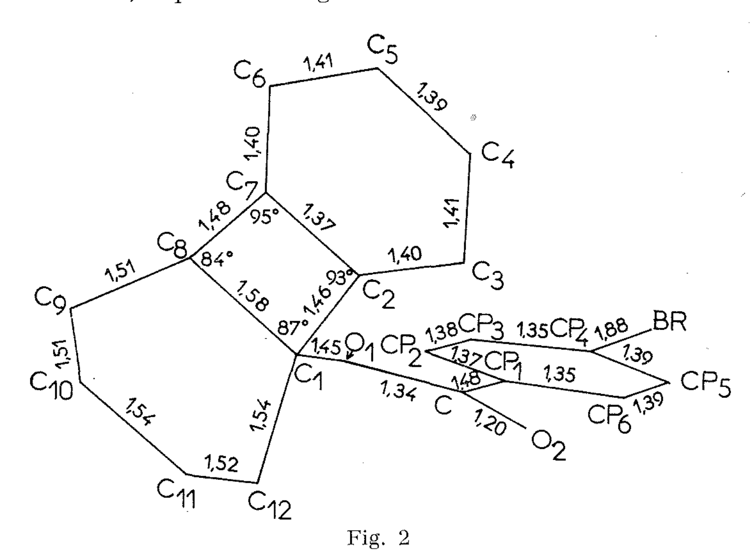


Fig. 2

Les huit atomes C 1 à C 8 sont dans un même plan à 0,017 Å près. Le cycle non aromatique à six atomes de carbone possède une conformation bateau. En effet, les atomes C 1, C 8, C 10 et C 11 déterminent un plan à 0,01 Å près et les carbones C 9 et C 12 sont placés, respectivement, à 0,55 et 0,62 Å de ce plan. Ce plan fait un angle de 95° avec celui défini par les huit atomes C 1 à C 8. Les résultats concernant le groupement parabromobenzoate sont en accord avec ceux d'études antérieures [(6), (7)].

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) P. Caubère, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 302.
(2) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
(3) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
(4) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.
(5) P. Goldstein, K. Seff et K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 778.
(6) A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubère, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2162.
(7) A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubère, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 479.

A. C. et J. P :
Laboratoire
de Minéralogie-Cristallographie,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.;
G. G. et P. C. :
Laboratoire de Chimie Organique I,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CRISTALLOGRAPHIE ORGANIQUE. — *Structure cristalline du diméthyl-3.4 phénol.* Note (*) de Mme **Hélène Gillier-Pandraud**, M. **Pierre Becker**, Mmes **Marie-Thérèse Vandenborre** et **Claudette Bois**, présentée par M. Henri Normant.

Une évaporation lente d'une solution de diméthyl-3.4 phénol dans l'éther de pétrole, conduit à la formation de cristaux limpides, polyédriques et ne comportant pas de direction d'allongement apparente. Nous avons enregistré leurs données de diffraction (radiation CuK_α) à — 130°C en utilisant un goniomètre de Weissenberg équipé d'un dispositif Renaud et Fourme ([1]). La maille triclinique, de groupe spatial $P\bar{1}$, a pour dimensions :

$$a = 10,31\ \text{Å} \pm 0,04, \quad b = 10,63\ \text{Å} \pm 0,04, \quad c = 10,17\ \text{Å} \pm 0,04;$$
$$\alpha = 111°10 \pm 0°,5, \quad \beta = 91°6 \pm 0°,5, \quad \gamma = 100°5 \pm 0°,5.$$

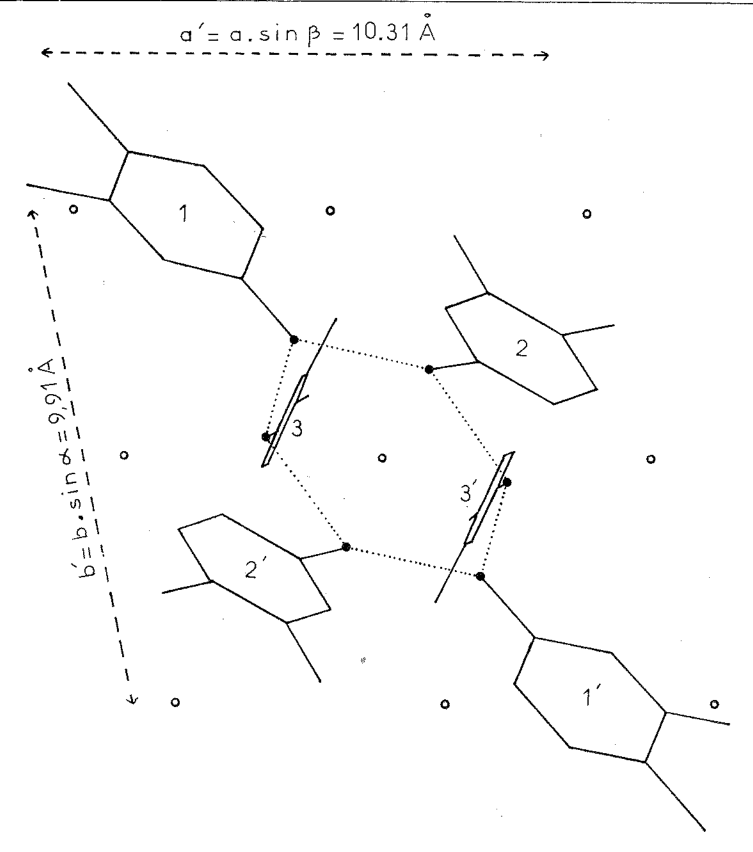
Une étude préliminaire antérieure effectuée à température ambiante a montré que la maille contient six molécules ([2]).

La structure a été déterminée par la méthode d'addition symbolique ([3]) en faisant appel au programme Multan [([4]), ([5])]. L'une des six solutions également probables pour les signes des 375 facteurs de structure introduits dans les calculs, a conduit à une série de Fourier qui a fait apparaître une image satisfaisante des trois molécules indépendantes. La structure a été affinée à l'aide du programme ORFLS ([6]) dans l'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène et en introduisant dans les derniers cycles les atomes d'hydrogène. Le facteur de reliabilité s'est stabilisé à la valeur 0,11.

La figure présente la vue de la structure parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

Trois molécules symétriquement indépendantes et les trois molécules qui s'en déduisent par centre d'inversion s'associent en hexamère par formation de liaisons hydrogène longues (moyenne : 2,67 Å) entre groupements hydroxyle. La localisation des atomes d'hydrogène a montré que l'atome d'oxygène de la molécule notée 3 sur la figure oriente l'hydrogène qui lui est lié en direction de l'oxygène de la molécule 1. De même, O_1 est donneur d'hydrogène en direction de O_2, celui-ci étant donneur pour O'_3. L'association dans l'état solide de composés monohydroxylés en polymères limités est peu fréquente. Elle s'est présentée pour le paracrésol ([7]). Plus généralement les molécules s'associent en chaînes infinies dans le cristal ([8]).

Les liaisons C—C des trois noyaux benzéniques ne s'écartent pas de façon significative de la valeur théorique (1,39-1,40 Å). Les liaisons entre chacun des atomes de carbone de groupement méthyle et l'atome de carbone du cycle auquel il se rattache ont une longueur moyenne de 1,49 Å. On observe donc un net raccourcissement par rapport à la valeur théorique de 1,54 Å, attribuable à l'hyperconjugaison des groupements méthyle



avec les cycles. Il en est de même de la liaison C—OH (valeur expérimentale : 1,39 Å ; valeur théorique : 1,43 Å), ce qui vérifie l'état de conjugaison de l'atome d'oxygène par l'un de ses doublets libres avec les électrons du cycle. Ces phénomènes se retrouvent dans de nombreux composés analogues [(7), (8)]. Les déformations angulaires sont moins systématiques que dans ceux-ci et sont de ce fait d'interprétation difficile.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.
(2) H. Gillier-Pandraud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1960.
(3) J. Karle et I. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(4) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
(5) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Ibid.*, A 27, 1971, p. 368.
(6) W. R. Busing et H. A. Lévy, ORXFLS, 1962, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
(7) C. Bois, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 2086.
(8) (*a*) C. Bois, *Ibid.*, B 28, 1972, p. 25; (*b*) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et A. Neuman, *Comptes rendus*, 274, série C, 1966, p. 849; (*c*) H. Gillier-Pandraud, P. Becker, F. Longchambon et D. Antona, *Ibid.*, 275, série C, 1972, p. 1494.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Recherches de Chimie systématique,
8, rue Cuvier,
75005 Paris.

CHIMIE MINÉRALE. — *Relations activité-composition dans les mélanges fondus* $PbO\text{-}PbF_2$. Note (*) de MM. **Mohamed F. El Ghandour** [1] et **Pierre Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité de l'oxyde de plomb dans les mélanges fondus $PbO\text{-}PbF_2$ aux températures comprises entre 900 et 1350 K, a été obtenue par mesure des forces électromotrices. La pression d'oxygène à l'équilibre Pb-PbO (solide) a été atteinte indirectement. L'activité de PbF_2 est calculée par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem.

L'intérêt de la connaissance des propriétés thermodynamiques du mélange fondu $PbO\text{-}PbF_2$ vient de son utilisation comme flux pour la dissolution de nombreux oxydes simples ou mixtes.

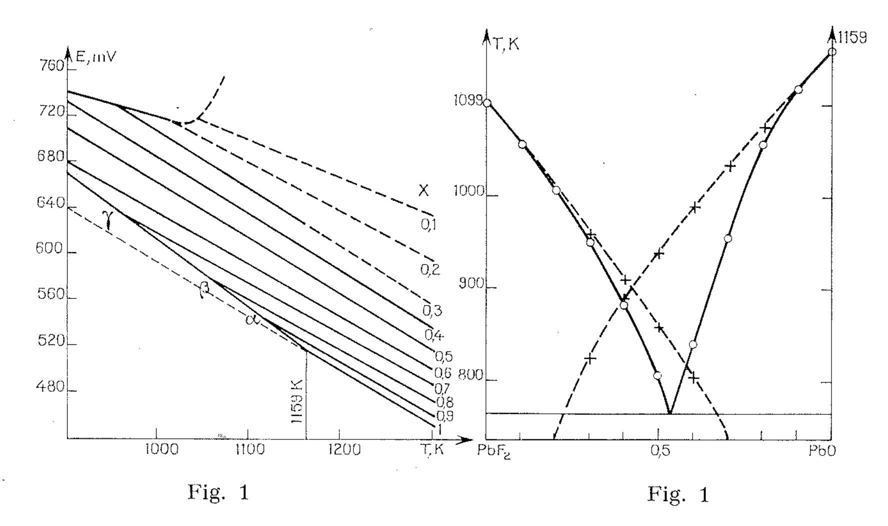


Fig. 1 Fig. 1

Fig. 1. — Force électromotrice des piles Fe/Pb/x PbO, $(1-x)$ PbF_2/Pt, O_2 en fonction de la température.

Fig. 2. — Diagramme de phases de système $PbO\text{-}PbF_2$. En pointillés, diagramme calculé pour une solution idéale : Δ_f (PbO) = 6 900 cal/mole, Δ_f (PbF_2) = 5 430 cal/mole.

La mesure de la force électromotrice de la pile :

$$Fe/Pb\ (liq.)/PbO,\ PbF_2/Pt,\ O_2\ (1\ atm.)$$

fournit une méthode très précise pour atteindre la pression d'oxygène à l'équilibre Pb-PbO, PbF_2 et, de ce fait, l'activité de l'oxyde de plomb dans le laitier. Cette technique, précédemment utilisée pour l'étude des mélanges fondus $PbO\text{-}SiO_2$ [2] et $PbO\text{-}Bi_2O_3$ [3] a été décrite à ces occasions.

La pression d'oxygène à l'électrode de platine étant de 1 atm, la force électromotrice de la pile est donnée par

$$E = -\frac{RT}{nF} \text{Log } P_{O_2}.$$

n est le nombre de Faraday nécessité par le transfert d'une mole d'oxygéne à travers l'électrolyte; $n = 4$ si le mélange fondu ne présente pas de conductibilité électronique. Il est donc nécessaire de vérifier que le nombre de transfert ionique est égal à l'unité. A cet effet, l'activité de l'argent

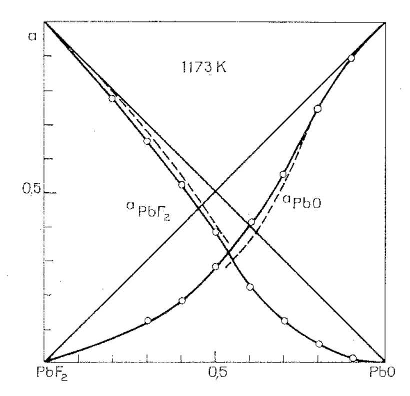


Fig. 3. — Relations activité-composition dans le mélange fondu $PbO-PbF_2$. En pointillés, relations calculées à partir du diagramme de phases.

dans les alliages Pb-Ag a été mesurée en fonction de la température au moyen de la pile :

$$\text{Fe/Pb (liq.)/PbO-PbF}_2\text{/Pb-Ag (liq.)/Fe.}$$

Les résultats obtenus sont identiques à ceux de Hager et Wilkomirsky [4] qui utilisent comme électrolyte fondu, l'oxyde de plomb saturé en silice, dont la conductibilité est également purement ionique.

Sur la figure 1, les tensions mesurées sont corrigées de la force électromotrice parasite due au couple Fe-Pt. Le domaine de mesure est limité, aux températures inférieures à 900 K, par l'instabilité des forces électromotrices et, aux températures supérieures à 1300 K, par la volatilisation importante de PbF_2. Dans le cas de PbO pur, les mesures ne peuvent être effectuées que sur l'oxyde liquide, au-dessus de 1159 K. Les courbes relatives aux compositions $x_{PbO} = 0{,}9$, 0,8 et 0,7 présentent une cassure nette aux points respectifs α (1120 K), β (1055 K) et γ (955 K) correspondant à la traversée du liquidus et à la précipitation de PbO solide par refroidissement. La position de ces cassures est en bon accord avec le diagramme de phases de Sandonnini [5].

En dessous du liquidus, le potentiel chimique de l'oxyde de plomb est le même dans les deux phases coexistant à l'équilibre. La phase solide étant constituée de PbO pur, la courbe α-β-γ représente la force électro-

motrice de la pile : Fe/Pb (liq.)/PbO (sol.)/Pt, O_2 et fournit ainsi indirectement la pression d'oxygène à l'équilibre Pb-PbO (sol.) :

$$2\ Pb + O_2 = 2\ PbO\ (sol.), \qquad \Delta G = -116\,300 + 57\ T\ (cal.)$$

De la pression d'oxygène à l'équilibre Pb-PbO (liq.) mesurée directement, on en déduit la chaleur latente de fusion de PbO :

$$\Delta H_f = 6\,900\ cal/mole\ PbO\ (à\ 1159\ K).$$

Cette valeur est supérieure de près de 1000 cal aux déterminations antérieures [(6), (7)], mais en bon accord avec celle (7 000 cal) proposée par Kelley (8), et avec celles déduites de l'abaissement cryoscopique de PbO. La chaleur latente de fusion de PbF_2, tirée du diagramme de phases est de 5 430 cal/mole PbF_2. La figure 2 représente le diagramme PbO-PbF_2 expérimental et calculé en supposant la solution liquide idéale.

Les relations activité-composition tirées des mesures de forces électromotrices à 1173 K et du diagramme de phases sont comparées sur la figure 3. La différence systématique que l'on observe dans le cas de PbF_2 provient de l'imprécision inhérente à l'intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem. Ces résultats sont en accord qualitatif avec ceux de Jeffes et Sridhar (9), mais le mélange fondu ne peut être qu'approximativement décrit comme une solution ionique idéale suivant le modèle de Temkin.

L'activité de PbO varie peu avec la température jusqu'à 1200 K; au-delà, elle augmente légèrement, mais ce phénomène peut provenir d'une volatilisation de PbF_2. L'enthalpie de mélange de la solution liquide PbO-PbF_2 est très faible, vraisemblablement inférieure à 200 cal/mole pour la solution à 50 % PbO, mais elle est difficile à évaluer avec précision par simple dérivation de l'enthalpie libre d'excès.

(*) Séance du 8 janvier 1973.
(1) Université de Giza, Le Caire (Égypte).
(2) R. Sridhar et J. H. E. Jeffes, *Trans. Inst. Min. Metall.*, sect. C, 76, 1967, p. 44-50.
(3) B. Codron, P. Perrot et G. Tridot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 398.
(4) J. P. Hager et I. A. Wilkomirsky, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 183-189.
(5) G. Sandonnini, *Atti Acad. Reale Torino*, 23, 1914, p. 959-965.
(6) E. N. Rodogona, K. Z. Gomelskii et V. F. Luginina, *Zh. Fiz. Khim.*, 35, 1961, p. 1799.
(7) O. Kubaschewski et E. Evans, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(8) K. K. Kelley, U. S. Bur. of Mines, Bull. 584, 1960.
(9) J. H. E. Jeffes et R. Sridhar, *Trans. Inst. Min. Metall.*, sect. C, 77, 1968, p. 53-56.

Laboratoire
de Thermodynamique des Solides,
École Nationale Supérieure
de Chimie
de Lille,
B. P. nº 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les germanates de lithium de formule* $x\,GeO_2$, $y\,Li_2O$ ($x \leqq 1$). Note (*) de MM. Christian Garrault, Bernard Monnaye et Roger Bouaziz, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du binaire Li_2O-GeO_2 dans les zones riches en oxyde alcalin a été entreprise par A. T. D., dilatométrie et radiocristallographie. Les germanates suivants ont été identifiés : Li_8GeO_6 dimorphe ($T_{tr} = 910°C$), la forme haute température cubique ($a = 3,95$ Å) dérive de la structure de Li_2O, la forme basse a pu être caractérisée; Li_4GeO_4 trimorphe ($T_{tr} = 750$ et $940°C$), la forme haute est identifiée par son spectre X; $Li_6Ge_2O_7$ montre un diagramme de diffraction différent de celui déjà signalé.

Dans le cadre de l'étude des composés oxygénés d'éléments IV et d'alcalins, nous avons recherché les espèces correspondant à une formule $x\,GeO_2$, $y\,Li_2O$ avec $x/y \leqq 1$.

Tableau I

Équilibres	Températures (°C)	Équilibres (% pondéral GeO_2)
Eutectoïde	780	$Li_2O + Li_4GeO_4\,(\beta) \rightleftharpoons Li_8GeO_6\,(\beta)$
Allotropie	910	$Li_8GeO_6\,(\beta) \rightleftharpoons Li_8GeO_6\,(\alpha)$
Peritexie	1090	$Li_8GeO_6\,(\beta) \rightleftharpoons Li_2O +$ liq. 52 %
Eutexie mét.	1060	$Li_2O + Li_4GeO_4\,(\alpha) \rightleftharpoons$ liq. 53,5 %
Eutexie	1070	$Li_8GeO_6\,(\alpha) + Li_4GeO_4\,(\alpha) \rightleftharpoons$ liq. 54 %
Allotropie	750	$Li_4GeO_4\,(\gamma) \rightleftharpoons Li_4GeO_4\,(\beta)$
Allotropie	940	$Li_4GeO_4\,(\beta) \rightleftharpoons Li_4GeO_4\,(\alpha)$
Eutexie	1118	$Li_4GeO_4\,(\alpha) + Li_2GeO_3 \rightleftharpoons$ liq. 70 %
Peritectoïde	970	$Li_6Ge_2O_7 \rightleftharpoons Li_4GeO_4\,(\alpha) + Li_2GeO_3$

Tableau II

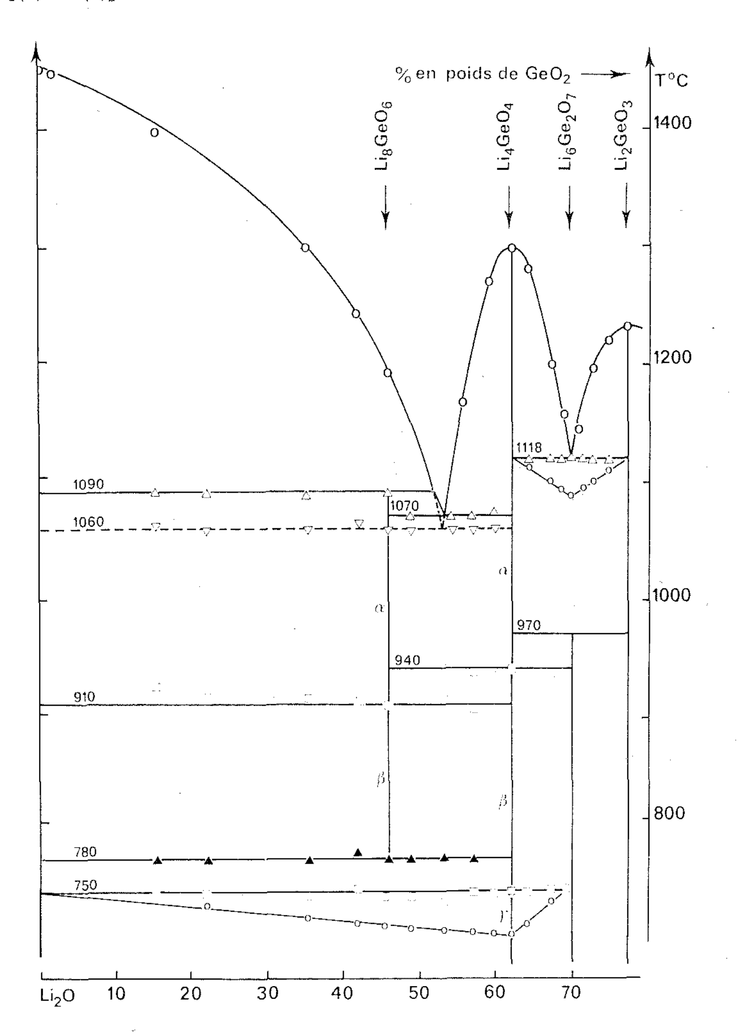
a. Diagramme de poudre du composé $Li_8GeO_6\,(\alpha)$

d_{obs}	d_{calc}	$h\,k\,l$	$(I/I_0)_{obs}$
2,286	2,281	1 1 1	100
1,973	1,975	2 0 0	50
1,395	1,397	2 2 0	85
1,191	1,191	3 1 1	60
1,141	1,140	2 2 2	40
0,987	0,987	4 0 0	15
0,907	0,906	3 3 1	25
0,882	0,883	4 2 0	45
0,805	0,806	4 2 2	10
0,760	0,760	{ 1 1 5 ; 3 3 3 }	10

b. Diagramme de poudre du composé $Li_8GeO_6\,(\beta)$; d (Å) $= f\,(I/I_0)$

7,23 (m); 5,14 (m); 4,19 (F); 4,15 (F); 3,60 (f); 3,24 (tf); 2,950 (f); 2,560 (tf); 2,420 (tf); 2,402 (f); 2,290 (f); 2,180 (f); 2,092 (tf); 2,078 (tf); 1,996 (tf); 1,935 (tf); 1,753 (tf).

L'étude cristallographique des composés oxygénés du germanium est actuellement entreprise par Nowotny et coll. [(1), (4)]; par contre les comportements thermiques des germanates n'ont fait l'objet que d'investigations [(5) à (7)] limitées.



Les produits de départ sont Li_2O et Li_2GeO_3 préparé par voie aqueuse; ce dernier cristallise anhydre à partir des solutions alcalines portées à 80°C. L'oxyde de lithium est purifié après dissociation sous vide des impuretés. Les investigations thermiques sont réalisées en atmosphère sèche privée d'oxygène. Les résultats conduisent aux espèces suivantes (*fig.*) :

— *l'oxyde de lithium* : contrairement aux autres oxydes alcalins [(8) à (11)], il présente une seule variété cristalline (F = 1450 ± 5°C). Ce point est en accord avec des données récentes [(8), (12)];

— *le composé* Li_8GeO_6 (ou GeO_2, 4 Li_2O); son existence est confirmée par dilatométrie et cristallographie à température croissante.

• la variété α stable au-dessus de 910°C conduit au diagramme de poudre (tableau II *a*) qui s'indexe dans un réseau c. f. c. (a = 3,95 Å). La structure semble dériver de celle de Li_2O (a = 4,60 Å et Z = 4) en envisageant une substitution partielle du cation Li^+ (r = 0,68 Å) par Ge^{4+} (r = 0,54 Å). Cette hypothèse conduit à la formulation suivante de ce germanate : $Li_{\frac{16}{3}}Ge_{\frac{2}{3}}O_4$;

• la variété β basse température (tableau II *b*) ne s'insère pas dans la série des composés $Li_8M^{IV}O_6$, avec M^{IV} = Sn, Pb, Zr et Hf, de maille rhomboédrique [13]; ceci est dû à la différence des rayons des cations;

— *le composé* Li_4GeO_4 (ou GeO_2, 2 Li_2O); avec une fusion congruente à 1300 ± 5°C, il présente trois formes cristallines :

• la variété γ stable aux basses températures, a déjà été signalée [(2), (4) à (6)]. Elle est isotype d'une forme de Li_4TiO_4 isolée simultanément au laboratoire [14] et par d'autres auteurs [15];

• la variété β a été mise en évidence par Gratzer et coll. [16]. Cette forme cristalline se manifeste à 750°C avec un effet endothermique très important. Le diagramme de poudre obtenu sur chambre Guinier-Lenné est en accord avec les résultats [16];

• la variété α, isolée par trempe d'un échantillon porté à 1200°C, conduit aux distances réticulaires (tableau III) attribuées à tort à un composé différent [(1), (7)].

TABLEAU III

Diagramme de poudre du composé Li_4GeO_4 (α); d (Å) = f (I/I_0)

7,17 (m); 6,83 (f); 4,95 (m); 4,41 (F); 4,25 (TF); 4,18 (F); 4,02 (f); 3,80 (f); 3,70 (F); 3,57 (m); 3,54 (F); 3,52 (m); 3,42 (F); 3,27 (f); 3,20 (F); 3,18 (m); 3,09 (m); 2,956 (tf); 2,712 (F); 2,654 (F); 2,642 (F).

— *le composé* $Li_6Ge_2O_7$ (ou 2 GeO_2, 3 Li_2O); de maille monoclinique [1], il montrerait une fusion vers 1125°C [7]. L'étude thermique d'une série de mélanges conduit toutefois à des conclusions différentes. En effet, le phénomène endothermique signalé [7] correspond à un eutectique à 1118°C; de plus des recuits vers 800°C font apparaître un équilibre entre phases solides à 970°C. Il semble donc que les distances réticulaires (tableau IV) soient attribuables à $Li_6Ge_2O_7$;

TABLEAU IV

Diagramme de poudre du composé $Li_6Ge_2O_7$; d (Å) = f (I/I_0)

7,90 (tf); 7,11 (tf); 5,29 (tf); 5,00 (m); 4,44 (F); 4,30 (TF); 4,24 (TF); 4,08 (m); 4,03 (m); 3,94 (f); 3,78 (f); 3,73 (m); 3,56 (f); 3,50 (m); 3,46 (F); 3,43 (f); 3,23 (m); 3,12 (m); 3,01 (tf); 2,966 (tf); 2,915 (f); 2,891 (f).

— *le composé* Li_2GeO_3 (ou GeO_2, Li_2O); seule la variété orthorhombique isotype de Li_2SiO_3 [3] a été isolée. La variété c.f.c. signalée par ailleurs n'a pu être observée [[6], [7]].

Les équilibres invariants sont rassemblés dans le tableau I.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) A. Wittman et E. Modern, *Monatsh.*, 96, 1965, p. 581.
(2) H. Völlenkle, A. Wittman et H. Nowotny, *Monatsh.*, 99, 1968, p. 1360; 101, 1970, p. 46 et 102, 1971, p. 36.
(3) H. Völlenkle et A. Wittman, *Monatsh.*, 99, 1968, p. 241 et *Z. Krist.*, 128, 1969, p. 66.
(4) E. Modern et A. Wittman, *Monatsh.*, 99, 1968, p. 251.
(5) R. Schwarz, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 2477.
(6) P. P. Budnikov et S. G. Tresvyatskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 99, 1954, p. 761.
(7) M. Krishna Murthy et J. Ip, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 328.
(8) R. Bouaziz, G. Papin et A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051 et 268, série C, 1969, p. 1961.
(9) F. Natola et Ph. Touzain, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1955.
(10) Ph. Touzain, F. Brisse et M. Caillet, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3358.
(11) Ph. Touzain et M. Caillet, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 277.
(12) R. Bouaziz et C. Maraine, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 390.
(13) R. Scholder, D. Räde et H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 113.
(14) C. Gicquel, M. Mayer et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1427.
(15) B. L. Dubey et A. R. West, *Nature, Phys. Sci.*, 235, 1972, p. 155.
(16) W. Gratzer, H. Bittner, H. Nowotny et K. Seifert, *Z. Krist.*, 133, 1971, p. 260.

Université de Rouen,
Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
Faculté des Sciences,
et Techniques,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Corrosion du nitrure de hafnium* HfN *par l'oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Billy** et **Bernard Teyssedre**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'oxydation du nitrure HfN pulvérulent dans l'oxygène à la pression atmosphérique débute vers 550°C. La réaction, qui conduit à l'oxyde HfO_2, est régie par un processus de germination en chaînes lié à une énergie d'activation de 58 kcal/mole. La formation intermédiaire de l'oxynitrure Hf_2N_2O a été mise en évidence au-delà de 950°C, sous pression réduite d'oxygène.

Il n'existe aucune donnée sur la résistance à l'oxydation du nitrure de hafnium, à l'exception d'un récent article [1] portant sur la solubilité de l'oxygène dans ce nitrure entre 700 et 900°C. Étant donné son excellente stabilité sous vide ou en atmosphère inerte à hautes températures, il nous a paru intéressant de préciser cette question.

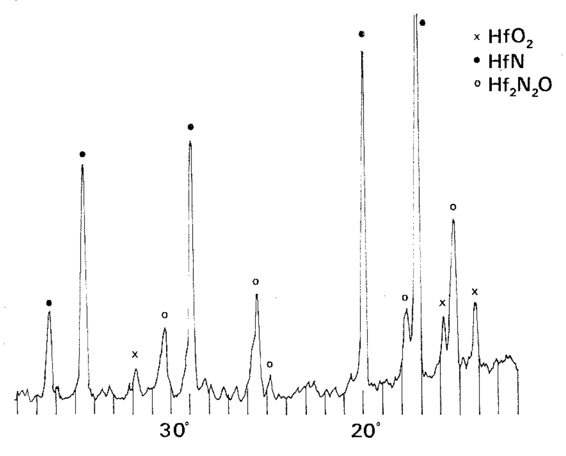


Fig. 1. — Oxydation du nitrure HfN dans l'air sous pression réduite (10^{-3} Torr) à 1200°C. Diffractogramme X. (Raie Kα du cuivre.)

Le nitrure HfN a été préparé par action de l'azote sur du hafnium pulvérulent (« Koch-Light ») à 1 250°C pendant 48 h. La poudre utilisée pour cette étude présente, après tamisage, une granularité comprise entre 20 et 40 μ; sa surface spécifique mesurée par la méthode B. E. T. au krypton est de 0,065 m²/g, ce qui traduit une certaine irrégularité des grains. La prise d'essai (100 mg) est placée sous vide pendant la mise en température du four, l'instant initial de la réaction coïncidant avec l'introduction de l'oxygène (760 Torr) dans l'enceinte réactionnelle. Le comportement du

nitrure HfN est alors suivi en fonction du temps à l'aide d'une thermobalance enregistreuse (« SETARAM-B 60 »).

L'oxydation du nitrure dans ces conditions n'est sensible qu'à partir de 550°C. La réaction est totale en 15 h environ à 650°C; mais elle devient très rapide et difficile à suivre au-delà de 800°C. C'est pourquoi notre étude cinétique a porté sur un intervalle étroit de températures entre 675 et 775°C.

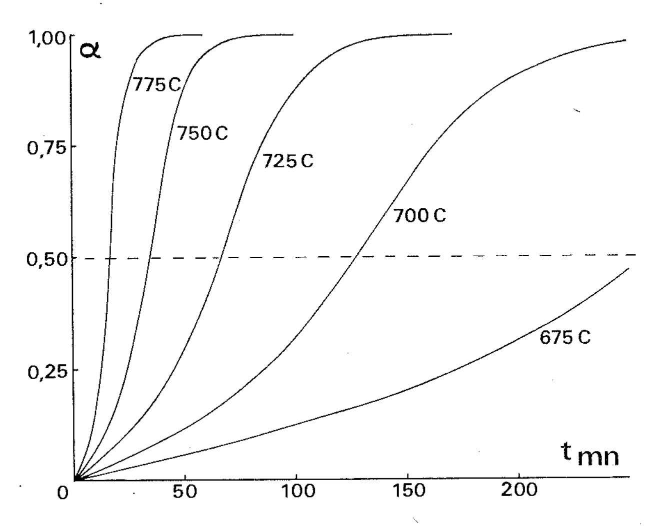


Fig. 2. — Cinétique d'oxydation du nitrure HfN pulvérulent par l'oxygène.

L'examen radiocristallographique des produits en cours d'oxydation ou après réaction montre que seul l'oxyde HfO_2 monoclinique se forme alors, conformément à l'équation

$$HfN + O_2 \rightarrow HfO_2 + 1/2\, N_2.$$

Au-dessus de 950°C et sous pression réduite d'oxygène, on observe toutefois la formation intermédiaire de la phase Hf_2N_2O comme l'atteste le diffractogramme de rayons X de la figure 1. Cet oxynitrure apparaît encore, dans le même domaine de température, au cours de la nitruration du hafnium par l'azote en présence de traces d'oxygène. Un tel oxynitrure, de structure cubique centrée et paramètre cristallin $a = 10{,}05$ Å, n'avait été obtenu jusqu'à présent que par Collongues, Gilles et Lejus [2] en traitant l'oxyde HfO_2 par l'ammoniac vers 1000°C.

La marche de la réaction dans l'intervalle 675-775°C est reproduite sur la figure 2 où sont représentées, en fonction du temps, les variations du degré d'avancement α, c'est-à-dire la fraction de la masse initiale de nitrure HfN consommée.

Les courbes isothermes présentent toutes une allure sigmoïde caractéristique d'un processus régulateur de germination, avec des points d'inflexion pour un degré d'avancement $\alpha_i = 0{,}5$. On peut donc envisager, avec Prout et Tompkins [3], un mécanisme de croissance des germes par développement en chaînes ramifiées à l'intérieur de la matrice originelle

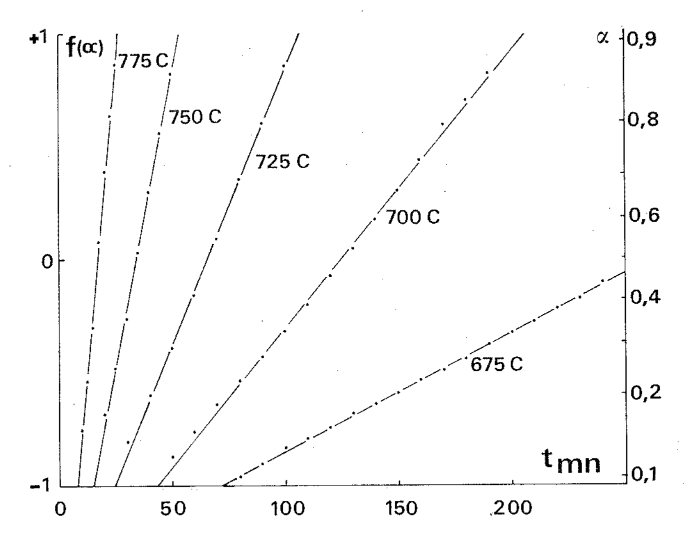


Fig. 3. — Régime de germination; transformées : Log $\alpha/1 - \alpha = f(t)$.

qui se traduit par une loi de la forme ($\alpha_i = 0{,}5$) :

$$F(\alpha) = \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = kt + k'.$$

De fait, on trouve une corrélation linéaire très serrée entre les variations de $\log(\alpha/1 - \alpha)$ et celles du temps (cf. *fig.* 3) comme le montrent aussi les valeurs des coefficients de corrélation obtenus pour chaque isotherme par traitement des données selon la méthode des moindres carrés.

T (°C).......	675	700	725	750	775
r............	0,999	0,998	0,999	0,997	0,998

En portant le logarithme de la pente des transformées linéaires de la figure 3 en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite qui permet d'accéder à l'énergie d'activation

$$E = 58{,}2 \text{ kcal/mole}.$$

Cette valeur est identique à celle obtenue en représentant en fonction de l'inverse de la température le logarithme de la vitesse instantanée à degré d'avancement constant, ce qui confirme le mécanisme proposé pour la marche de la réaction.

En tant qu'argument en faveur de notre interprétation, citons encore l'augmentation de la surface spécifique des échantillons qui atteint, après oxydation, une valeur moyenne de 1,06 m^2/g, donc 16 fois plus élevée que la surface spécifique initiale du nitrure HfN. La microscopie montre par ailleurs que les grains d'oxyde après réaction présentent un aspect déchiqueté qui contraste avec la régularité des grains de nitrure.

En conclusion, le nitrure de hafnium présente une résistance très médiocre à la corrosion par l'oxygène qui contraste avec la tenue de nitrures pourtant bien moins stables, tel Si_3N_4 ([4]). On l'explique par le mécanisme réactionnel mis ici en évidence qui exclut la formation d'une pellicule d'oxyde protectrice.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

([1]) Y. A. Nechaev et V. M. Kamyshov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, 1970, p. 1963.
([2]) R. Collongues, J.-C. Gilles et A. M. Lejus, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2113; J.-C. Gilles, *Ibid.*, 1962, p. 2118.
([3]) E. G. Prout et F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 48 et 42, 1946, p. 412.
([4]) P. Goursat, P. Lortholary, D. Tétard et M. Billy, *7th Int. Symposium on reactivity of solids*, Bristol, juillet 1972, p. 11-15.

Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
U. E. R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroformylation de l'allylbenzène par des complexes formés* in situ *à partir du rhodium*. Note (*) de MM. **Richard Laï** et **Eugène Ucciani**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'hydroformylation de l'allylbenzène, de l'hexène-1 et de l'allylcyclohexane par le rhodium et par les systèmes Rh-Ph_3X (X = N, P, As, Sb) permet de mettre en évidence à la fois les performances des précurseurs catalytiques mis en jeu et le caractère particulier de l'allylbenzène. Cette oléfine, qui peut réagir aussi bien sous sa forme propre que sous celle de son isomère conjugué, le propénylbenzène, présente de multiples avantages pour les études de catalyse homogène par complexes.

Dans le cadre de nos recherches sur l'hydroformylation [([1]), ([2]), ([3])] nous avons retenu deux précurseurs catalytiques usuels : le dicobaltoctacarbonyle et le rhodium.

Afin de préciser leur mode d'action, nous avons choisi comme substrat-test le couple d'oléfines isomères, allylbenzène **1** et propénylbenzène **2** :

C_6H_5—CH_2—CH=CH_2 **1** C_6H_5—CH=CH—CH_3 **2**

De façon à compléter ce travail, nous avons examiné le comportement de l'allylbenzène vis-à-vis du rhodium, en présence ou non de coordinats.

1. Hydroformylation par le rhodium. — Nous avons utilisé du rhodium déposé sur alumine (5 % métal) et comme précédemment, nous avons comparé l'allylbenzène à l'hexène-1 et à l'allylcyclohexane. Rappelons que les différents produits attendus sont le carbure **3** et les aldéhydes isomères **4**, **5** et **6** :

R = n-C_3H_7, cyclohexyl (H), phényl

R—$(CH_2)_2CH_3$ (**3**), R—CH(C_2H_5)—CHO (**4**), R—CH_2—CH(CH_3)—CHO (**5**), R$(CH_2)_3$CHO (**6**)

Les conditions utilisées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

A 140°C, on remarque que la spécificité est très élevée dans tous les cas. La sélectivité est médiocre car la formation d'aucun isomère n'est privilégiée. Ceci, dans son ensemble, est conforme aux données de la littérature à propos d'oléfines analogues ([4]). Toutefois, les résultats trouvés pour l'allylbenzène sont inattendus : celui-ci réagit, en effet, presque intégralement sous sa forme initiale alors qu'on pourrait s'attendre à une isomérisation **1** → **2** importante en raison de la température élevée.

TABLEAU I

Hydroformylation des oléfines par Rh/*alumine*
(10^{-3} at. Rh/mole oléfine; pression initiale : 160 bars; $p_{H_2} = p_{CO}$)

Oléfine	Température (°C)	Durée (h)	Résultats ([a])	([b])	([c]) 4	5	6	([d])
Hexène-1..........	140	1/2	100	99,0	13,2	40,1	45,7	46,2
Allylcyclohexane...	140	1	97,3	98,2	4,4	39,0	52,3	54,6
Allylbenzène.......	140	1	100	94,1	13,7	40,1	40,3	42,9
Hexène-1..........	50	6	54,8	98,2	0	23,4	30,4	56,5
Allylcyclohexane...	50	9	78,6	98,3	0	35,7	41,6	53,8
Allylbenzène.......	50	5	100	100	0	52,5	47,5	47,5

([a]) Taux de conversion (moles d'oléfines converties pour 100 moles mises en jeu).
([b]) Spécificité (moles d'aldéhydes formés pour 100 moles d'oléfines converties).
([c]) Distribution des aldéhydes (moles de chaque aldéhyde isomère pour 100 moles d'oléfines mises en jeu).
([d]) Sélectivité (moles d'isomère normal **6** pour 100 moles d'aldéhydes).

On sait que les rhodiumcarbonyles préformés sont réactifs, même à température basse [([5]), ([6])]. On constate qu'il en est de même lorsqu'ils sont formés *in situ* à partir du métal, comme l'indiquent les essais d'hydroformylation effectués à 50°C. A cette température, on remarque de plus des différences très nettes dans les vitesses de conversion des trois oléfines; la conversion de l'allylbenzène est la plus rapide. Enfin, l'absence d'aldéhyde **4** dans tous les produits d'hydroformylation dénote qu'à 50°C les α-oléfines ne sont pas isomérisées. Les seuls produits de la réaction sont les aldéhydes **5** et **6**; leur rapport n'est pas constant et semble dépendre du reste R.

Les résultats du Tableau I mettent en évidence à la fois le comportement particulier de l'allylbenzène par rapport aux α-oléfines (basé sur la vitesse de réaction et la distribution des isomères) et les propriétés du rhodium déposé sur alumine qui se révèle un précurseur actif et spécifique, mais peu sélectif.

2. INFLUENCE DE COORDINATS DÉRIVÉS DES ÉLÉMENTS DU GROUPE V*a*. — Certains dérivés organiques des éléments trivalents du groupe V*a* sont des coordinats capables de modifier profondément la réactivité des métaux carbonyles, et par voies de conséquence la sélectivité des réactions [([4]), ([7]), ([8])]. Nous avons observé dans le cas de l'hydroformylation du propénylbenzène par le rhodium que la triphénylphosphine accentuait l'orientation de l'addition en α du noyau ([2]).

Nous avons recherché un effet analogue dans le cas de l'allylbenzène. Pour cela, nous avons choisi quelques dérivés triphénylés de N, P, As, Sb

TABLEAU II

Influence de quelques coordinats sur l'hydroformylation de l'allylbenzène
(10^{-3} at. Rh/2.10^{-2} moles coordinat/1 mole allylbenzène; température : 110°C; pression initiale : 160 bars; $p_{H_2} = p_{CO}$)

Coordinat	Durée (h)	Résultats ([a])	([b])	([c]) 4	5	6	([d])
Sans	2	100	96,7	17,2	40,7	38,8	40,1
$(PhO)_3P$	1 1/4	97,1	98,7	13,9	37,0	44,9	46,9
Ph_3N	2 1/2	100	98,6	15,5	38,2	44,9	45,5
Ph_3P	3	99,2	98,5	12,7	38,0	47,0	48,1
Ph_3As	4 1/2	86,7 (*)	99,4	0,8	35,0	50,4	58,5
Ph_3Sb	3 1/2	80,9 (**)	99,4	0	31,2	49,2	61,2
Ph_3Bi	6	17,1 (**)	–	–	–	–	–

([a]), ([b]), ([c]), ([d]) : *voir* tableau I.
(*) L'oléfine restante n'est plus l'allylbenzène mais le propénylbenzène.
(**) L'oléfine restante est pratiquement inchangée.

et Bi, dont nous avons étudié, toutes choses égales par ailleurs, l'influence sur la sélectivité de l'hydroformylation. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II. Par rapport à l'essai témoin, on constate que le phosphite de phényle, la triphénylamine et la triphénylphosphine n'apportent pas de modification notable. Un complexe préformé de Rh et Ph_3P, RhClCO $(Ph_3P)_2$, conduit exactement à la même distribution des isomères, même en présence d'un excès de Ph_3P ([9]). Par contre, la sélectivité s'améliore en présence de triphénylarsine puis de triphénylstibine. Avec ces deux coordinats, on peut noter que l'aldéhyde **4** ne se forme pas. Enfin, la triphénylbismuthine provoque un ralentissement considérable de la réaction.

Les coordinats utilisés modifient donc la distribution des isomères dans le sens attendu, mais l'intensité du phénomène reste limitée, à cause probablement de la réactivité particulière de l'allylbenzène.

Avec les autres α-oléfines, l'effet des coordinats est plus net, comme en témoignent les essais d'hydroformylation effectués en présence de triphénylphosphine (tableau III). Dans ce cas, l'isomérisation

$$R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

est pratiquement nulle, et la sélectivité est améliorée.

En conclusion, nous avons montré à l'aide de l'hexène-1 et de l'allylcyclohexane d'une part, de $Co_2(CO)_8$ et Rh-Ph_3P d'autre part, que

TABLEAU III

Influence de Ph_3P *sur l'hydroformylation des α-oléfines*
(Conditions identiques à celles du tableau II)

			Résultats					
					(c)			
Oléfine	Ph_3P	Durée (h)	(a)	(b)	4	5	6	(d)
Hexène-1	Sans	1	96,4	99,1	12,0	35,3	48,3	50,5
	Avec	1 1/2	97,9	99,5	3,8	29,7	64,0	65,6
Allylcyclohexane	Sans	1 3/4	98,2	95,5	3,5	42,4	47,9	51,0
	Avec	2 1/2	99,6	98,9	0,8	30,7	67,0	68,0

(a), (b), (c), (d) : *voir* tableau I.

lorsqu'une oléfine ne contient pas de système π, avec lequel la double liaison peut se conjuguer, spécificité et sélectivité dépendent peu des conditions opératoires et de la nature du précurseur catalytique. Dans le cas contraire, l'allylbenzène en est un exemple, ces paramètres ont un rôle prépondérant : ils contrôlent la conjugaison des systèmes π, qui détermine l'orientation ultérieure de la réaction. L'étude d'autres modèles est en cours.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) R. LAÏ, M. DERBESY et E. UCCIANI, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1588.
(2) R. LAÏ et E. UCCIANI, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1368.
(3) R. LAÏ et E. UCCIANI, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1033.
(4) F. ASINGER, B. FELL et W. RUPILIUS, *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Develop., 8, 1969, p. 214.
(5) D. EVANS, J. A. OSBORN et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 3833.
(6) C. K. BROWN et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2753.
(7) L. H. SLAUGH et R. MULLINEAUX, *J. Organometal. Chem.*, 13, 1968, p. 469.
(8) J. H. CRADDOCK, A. HERSHMAN, F. E. PAULIK et J. F. ROTH, *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Develop., 8, 1969, p. 291.
(9) R. LAÏ, Observations non publiées.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Département de Chimie organique,
Université de Provence,
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation et acétylation d'amino-3 propénimines substituées.* Note (*) de M. **Alain Reliquet** et Mme **Françoise Reliquet-Clesse**, présentée par M. Henri Normant.

Les N-aryl N,N-diméthylamino-3 propénimines se méthylent sur l'azote du groupement imine. Les N-aryl N-arylamino-3 propénimines s'acétylent sur le groupement amine.

1. Une Note précédente ([1]) a relaté la préparation des sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) diméthylammonium (I) :

$$\mathrm{Ar{-}C(NHAr')\overset{+}{\cdots}CH{-}CH{=}N(H)Ar'}\ X^- \xrightarrow{HN(CH_3)_2} \mathrm{Ar{-}C(NHAr')\overset{+}{\cdots}CH{-}CH{=}N(CH_3)_2}\ X^-$$

(I)

L'ammoniac déprotone (I) en N-aryl aryl-1 diméthylamino-3 propénimine (II). Traité par NH_3 aqueux (I) fournit un mélange de (II) et d'aryl-3 arylamino-3 propénal (III) ([1]) séparables par chromatographie sur alumine. On vérifie que les composés (II) sont facilement hydrolysés en (III) :

$$\text{(I)} \xrightarrow{NH_3} \mathrm{Ar{-}C({=}NAr'){-}\underset{a}{C}H{=}\underset{b}{C}H{-}N(CH_3)_2} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{Ar{-}C(NHAr'){=}CH{-}CHO}$$

(II) (III)

Les aminopropénimines (II) ont été isolées sous forme d'huile et identifiées par leurs spectres de RMN.

Spectre de RMN de la *p*-anisyl-1 N, N-diméthylamino-3 N-phénylpropénimine : $2,68.10^{-6}$, singulet : 6 H de $N(CH_3)_2$; $3,78.10^{-6}$, singulet : 3 H de CH_3O; $4,97.10^{-6}$, doublet, J = 13,5 Hz : H_a; 6,66 à $7,59.10^{-6}$, multiplets : 9 H aromatiques et H_b masqué.

$$\text{(II)} \xrightarrow[2.\ HClO_4]{1.\ ICH_3} \mathrm{Ar{-}C(N(CH_3)Ar')\overset{+}{\cdots}CH{-}CH{=}N(CH_3)_2}\ ClO_4^- \xrightarrow{NaOH\,aq.} \mathrm{Ar{-}C(N(CH_3)Ar'){=}CH{-}CHO}$$

(IV) (V)

L'action de l'iodure de méthyle sur (II), sans solvant, se traduit par l'addition d'une mole de réactif. Les sels correspondants sont convertis en perchlorates (IV) plus facilement cristallisables.

La structure des sels (IV) est déduite de la nature de leurs produits d'hydrolyse : les aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals (V).

Étant données les difficultés de cristallisation, nous n'avons purifié qu'un seul sel (IV *a* : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = C_6H_5); F 127-129°; Rdt 100 %.

Analyse : $C_{19}H_{23}ClN_2O_5$, calculé % : C 57,79; H 5,87; trouvé % : C 57,96; H 6,04.

Le tableau I rassemble les points de fusion et les rendements relatifs aux aminopropénals (V); les rendements sont calculés par rapport aux aminopropénimines (II).

TABLEAU I

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{—}\underset{\substack{|\\ N(Ar)(CH_3)}}{C}\text{=}CH\text{—}C\begin{smallmatrix}H\\ O\end{smallmatrix}$$

(V)

Ar	F (°C)	Rdt %
C_6H_5	79-82	87
p-$CH_3C_6H_4$	92-95	20
p-$CH_3OC_6H_4$	108-110	63

2. L'action de l'anhydride acétique, sans solvant, sur les N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimines (VI) [2] fournit les composés (VII) :

$$Ar\text{—}\underset{\substack{|\\ N(Ar')(H)}}{C}\text{=}CH\text{—}CH\text{=}N\text{—}Ar' \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} Ar\text{—}\underset{\substack{|\\ N(Ar')(COCH_3)}}{C}\text{=}CH\text{—}CH\text{=}N\text{—}Ar'$$

(VI) (VII)

La structure de (VII) résulte de la synthèse indirecte suivante :

$$Ar\text{—}\underset{\substack{|\\ N(Ar')(H)}}{C}\text{=}CH\text{—}C\begin{smallmatrix}H\\ O\end{smallmatrix} \underset{\text{KOH alcoolique}}{\overset{(CH_3CO)_2O}{\rightleftarrows}} Ar\text{—}\underset{\substack{|\\ N(Ar')(COCH_3)}}{C}\text{=}CH\text{—}C\begin{smallmatrix}H\\ O\end{smallmatrix}$$

(III) (VIII)

$$(VIII) \xrightarrow[(CH_3COOH)]{Ar'NH_2} (VII)$$

L'anhydride acétique réagit sur les aryl-3 arylamino-3 propénals (III), sans solvant, conduisant aux aldéhydes N-acétylés (VIII). On note, en RMN, la disparition du signal N—H vers $12{,}2 . 10^{-6}$. Les composés (VIII)

traités par l'arylamine correspondante, en présence d'acide acétique, fournissent les mêmes imines (VII) acylées sans ambiguïté sur l'azote proche du substituant aromatique Ar.

TABLEAU II

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{—}C(N(Ar)COCH_3)=CH\text{—}CH=N\text{—}Ar$$

(VII)

Ar	F (°C)	Rdt %
C_6H_5	148-150	81
p-$CH_3C_6H_4$	167-170	74
p-$CH_3OC_6H_4$	160-165	43

Le tableau II rassemble les points de fusion et les rendements relatifs aux composés (VII); les rendements concernent la première méthode citée.

TABLEAU III

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{—}C(N(Ar)COCH_3)=CH\text{—}C\langle^{H}_{O}$$

(VIII)

Ar	F (°C)	Rdt %
C_6H_5	168-170	72
p-$CH_3C_6H_4$	109-111	63

Le tableau III rassemble les points de fusion et les rendements relatifs aux composés (VIII).

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1313.

(2) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 689.

Laboratoire de Chimie organique 2,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet*,
44037 *Nantes-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse régiospécifique de α-halocétones par transposition de carbénoïdes α-alcoolates.* Note (*) de M. **Jean Villieras**, Mme **Cathy Bacquet** et M. **Jean F. Normant**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcoolates lithiens α, α-dihalogénés traités par le pipéridinure de lithium conduisent par α-élimination et transposition aux α-halogénocétones régiospécifiques. La préparation des α-halogénocyclanones à partir des cyclanones homologues inférieures s'effectue avec de bons rendements.

Dans une récente publication, nous avons montré que les réactifs carbénoïdiques du type (I) sont particulièrement instables et conduisent par α-élimination et transposition simultanée de R_1 ou R_2 à un énolate lithien de cétone chlorée [1] :

$$R_2-\underset{\underset{OLi}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{C}}-\underset{\underset{Li}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-Cl \rightarrow R_1-\underset{\underset{OLi}{|}}{C}=CCl\,R_2 + R_2-\underset{\underset{OLi}{|}}{C}=CCl\,R_1$$

(I)

Nous précisons ici l'influence de divers facteurs de cette réaction (nature des substituants migrants et nature de l'agent métallant). Nous avons comparé l'action du butyllithium et des amidures de lithium [réactif utilisé entre temps par des chercheurs allemands [2]].

Les alcoolates lithiens α-chlorés ainsi traités à — 78° dans le THF ou l'éther mènent après hydrolyse aux composés carbonylés suivant :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{OLi}{|}}{C}-CXCl_2 \;\; \begin{cases} \xrightarrow[-BuX]{(a)\ BuLi} \\ \xrightarrow{(b)\ \text{pipéridinure (NLi)}} \end{cases} \xrightarrow[-78°]{THF} \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} R_1\,COCHCl\,R_2 \\ R_2\,COCHCl\,R_1 \end{cases}$$

(*a*) X = Cl ou H; (*b*) X = H.

Ainsi, l'α-dichlorométhylcyclohexanol opposé au pipéridinure de lithium à — 78° dans le THF conduit après hydrolyse à l'α-chlorocycloheptanone avec un rendement de 70 %, alors que dans les mêmes conditions, le butyllithium ou le diéthylamidure de lithium ne fournissent que 41 % de cétone α-chlorée impure (*voir* tableau).

De manière générale, l'utilisation du pipéridinure de lithium paraît préférable à celle du butyllithium (*voir* tableau).

D'autre part, on remarque que si R_1 = Ph et R_2 = H, la migration du groupement phényle est favorisée, contrairement à ce qui est observé dans le cas du butyllithium. Il a été indiqué récemment [3] que dans ce dernier cas l'aldéhyde ne pouvait être détecté, il apparaît donc que la métallation par C_4H_9Li mène à des résultats peu reproductibles.

TABLEAU

Produits de départ	Produits obtenus par action de BuLi	Rdt global %	Produits obtenus par action de C_5H_{10}N—Li	Rdt global %
$Me_2CHCHOLiCCl_2X$ ([a])	$Me_2CHCOCH_2Cl$	57	$Me_2CHCOCH_2Cl$	60
Me_3C—$CHOLiCCl_2H$	Me_3CCOCH_2Cl	51	Me_3C—CO—CH_2Cl	88
Bu—CHOLi—CCl_2X ([a])	$BuCOCH_2Cl$	80	$BuCOCH_2Cl$	80
Ph—CHOH—CCl_2H ([b])	Ph—CO—CH_2Cl, 85 Ph—CHCl—CHO, 15	70 –	Ph—CO—CH_2Cl, 35 Ph—CHCl—CHO, 65	90
$(CH_2)_4$ C(OLi)$CHCl_2$ (cycle)	–	–	$(CH_2)_4$ CO—CHCl (cycle)	90
$(CH_2)_5$ C(OLi)$CHCl_2$ (cycle) ([a])	$(CH_2)_5$ CO—CHCl (cycle)	41	$(CH_2)_5$ CO—CHCl (cycle)	70
$(CH_2)_6$ C(OLi)$CHCl_2$ (cycle)	–	–	$(CH_2)_6$ CO—CHCl (cycle)	68
$(CH_2)_7$ C(OLi)$CHCl_2$ (cycle)	–	–	$(CH_2)_7$ C(OH)CHO (cycle), 29 $(CH_2)_7$ CO—CHCl (cycle), 71	68
$Et_2C(OLi)$—$CXCl_2$ ([a])	EtCHClCOEt	24	EtCHClCOEt, 33 $Et_2C(OH)$—CHO, 67	58
$Me_2CHCHOLi$—$CHBr_2$	–	–	$Me_2CHCOCH_2Br$	71
Et_2CH—CHOLi—$CHBr_2$ ([b])	–	–	$Et_2CHCOCH_2Br$	62
Ph—CHOLi—$CHBr_2$	$PhCOCH_3$, 80 Ph—CH_2CHO, 20	42 –	Ph—CO—CH_2Br, 89 Ph—CHBrCHO, 11	65
$(CH_2)_4$ C(OLi)$CHBr_2$ (cycle) ([b])	–	–	$(CH_2)_4$ CO—CHCl (cycle)	60

([a]) X = Cl pour la réaction avec le BuLi et X = H pour la réaction avec C_5H_{10}N—Li.

([b]) Alcoolates lithiens intermédiaires non isolés.

Les vitesses comparées des migrations suivent l'ordre Ph > H > R. De tous les groupements alcoyle, le méthyle migre le moins bien.

Dans le cas des alcoolates tertiaires deux réactions concurrentes sont observables : formation de l'énolate de la cétone chlorée et passage à l'aldéhyde α-alcool correspondant formellement à l'hydrolyse du groupe $CHCl_2$ en CHO :

$$R_2C(OH)\text{—}CHCl_2 \xrightarrow{C_5H_{10}N\text{—}Li} \xrightarrow{H_3O^+} \begin{cases} R\text{—}C(=O)\text{—}CHCl\,R \\ R_2C(OH)\text{—}CHO \end{cases}$$

Nous avons vérifié que l'aldéhyde α-alcool ne provenait pas d'une cyclisation en époxyde (qui ne se produit pas dans les conditions de la réaction), et nous poursuivons l'étude du mécanisme de formation de ce dérivé. Cependant dans le cas des alcoolates tertiaires cycliques la réaction conduit uniquement à la cétone α-chlorée correspondante ($C_6 \rightarrow C_7$, $C_7 \rightarrow C_8$) mais cette réaction parasite apparaît à nouveau lorsque la cyclisation est très défavorisée ($C_8 \rightarrow C_9$).

Par ailleurs, l'action du pipéridinure de lithium sur les alcoolates α, α-dibromés mène aux α-bromocétones correspondantes [4]. Le dibromométhyllithium préparé par action du diisopropylamidure (ou du pipéridinure) de lithium à — 80° dans le THF est condensé avec un composé carbonylé. L'alcoolate α, α-dibromé formé est traité par 1,5 équiv de (pipéridyl)N—Li :

$$(i\text{Pr})_2\text{N—Li} + CH_2Br_2 \xrightarrow[-80°]{\text{THF}} LiCHBr_2 \xrightarrow{R_2CHCHO} R_2CH\text{—}CH(OLi)\text{—}CHBr_2$$

$$R_2CH\text{—}CH(OLi)CHBr_2 \xrightarrow{1,5\ (\text{pipéridyl})NLi} \xrightarrow{H_3O^+} R_2CH\text{—}CO\text{—}CH_2Br$$

Cette nouvelle réaction est une méthode de synthèse régio-spécifique de cétones α-halogénées (X = Cl, Br) en une ou deux étapes. De par son originalité mécanistique (migration d'un radical sur une structure carbénoidique préalablement greffée sur une cétone par voie organométallique), la synthèse des α-halogénocyclanones (C_6, C_7, C_8) peut être réalisée aisément à partir des cyclanones homologues inférieures (C_5, C_6, C_7) avec des rendements apréciables.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) J. Villieras, C. Bacquet et J. F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 40, 1972, p. C 1.
(2) G. Köbrich et J. Grosser, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4117.
(3) H. Taguchi, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4661.
(4) J. Villieras, C. Bacquet et J. F. Normant, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. :
J. V., *Laboratoire de Synthèse organique;*
C. B. et J. N.,
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
Université de Paris VI,
Tour 44, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions du borocyanohydrure. Réduction de mono et dicétones stéroïdes saturées.* Note (*) de Mlle **Marie-Hélène Boutigue** [1] et Mme **Rose Jacquesy**, présentée par M. Henri Normant.

La vitesse de réduction des cétones par le borocyanohydrure de sodium augmente avec l'acidité de la solution. L'ordre des réactivités cyclohexanone ≫ méthyl-cétone > cyclopentanone est en accord avec la théorie de la tension interne, mais n'est pas lié à la basicité des cétones étudiées. Le contrôle du pH de la réaction permet d'effectuer des réductions sélectives de dicétones saturées. La stéréochimie de la réduction est identique à celle observée avec $NaBH_4$.

Les hydrures mixtes du type borohydrures et aluminohydrures sont depuis longtemps les réactifs usuels de la réduction des cétones. Ils ont parfois l'inconvénient de n'être stables qu'en milieu alcalin. Seuls dans ces groupes de composés les cyanoborohydrures $BH_3CN^-M^+$ sont remarquablement stables en milieu acide : à pH 2, en solution aqueuse, leur vitesse d'hydrolyse ($t_{1/2} \simeq 30$ mn) est à peu près égale à celle de $NaBH_4$ à pH 10 [2]. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés de ce nouveau réducteur vis-à-vis de cétones stéroïdes.

Les réductions sont effectuées à température ordinaire dans le tétrahydrofuranne sec par environ 2 équivalents molaires de réducteur ($NaBH_3CN$).

L'acidité de la solution est contrôlée soit à l'aide d'un pH-mètre, soit par l'emploi d'indicateurs colorés.

Il apparaît qu'en solution tétrahydrofurannique, comme en solution aqueuse [3], la vitesse de réduction des cétones augmente avec l'acidité du milieu. On observe de plus que l'acide est consommé au cours de la réduction, ce qui oblige à une addition régulière d'acide (HCl gazeux ou HCl concentré en solution dans le THF) pour maintenir le pH. Ces résultats impliquent un mécanisme en deux étapes, en accord avec l'effet isotopique inverse du solvant observé par Borch et alii [3].

$$>C=O + H^+ \rightleftharpoons >C=\overset{+}{O}H \quad \text{(préequilibre rapide)},$$

$$>C=\overset{+}{O}H + H^- \xrightarrow[\text{lent}]{} >C(H)-OH.$$

L'étape lente de la réaction est l'attaque de l'ion hydrure sur l'acide conjugué de la cétone de départ. On s'attend alors, comme dans le cas de la réduction par les amines-boranes [4], à observer, pour un pH donné, une augmentation de la vitesse de cette étape avec l'acidité des acides

conjugués des cétones étudiées. Il est connu [5] que dans les cétones saturées une augmentation des tensions intracycliques correspond à une diminution de la basicité des cétones ce qui devrait entraîner corrélativement une vitesse de réduction plus grande d'une cyclopentanone par rapport à une cyclohexanone. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

Réduction de cétones saturées par $NaBH_3CN$ *dans le tétrahydrofuranne*

Cétone	Temps de réaction (mn)	pH	Taux de transformation de la cétone (%)	Pourcentage d'alcool obtenu
(5 α) cholestanone-3	60	A	91,5	91,5
(5 α) cholestanone-2	60	A	83	69
Bromo-2 α (5 α) cholestanone-3	50	A	71,5	71,5
Fluoro-5 α cholestanone-7	150	A	99	99
Oestrone	120	B	100	100
Acétate de pregnenolone	1	B	100	100

A : Virage jaune du vert de bromocrésol pH 3-4.
B : Virage rose de l'hélianthine pH ∼ 1.

En fait, il apparaît que, à pH donné, la vitesse de réduction des cyclohexanones est très supérieure à la vitesse de réduction des méthylcétones et des cyclopentanones.

L'ordre des vitesses est cyclohexanone $\gg$ méthylcétone $>$ cyclopentanone. On ne peut donc mettre en évidence de corrélation entre le pKa des acides conjugués des cétones étudiées et les vitesses de réduction.

TABLEAU II

Réduction de dicétones saturées par $NaBH_3CN$ (*) *ou* $NaBH_4$

Substrat	Réducteur	Taux de conversion (%)	3 α OH (%)	3 β OH (%)	Diol (%)	Référence
Androstanedione-3.17.	$NaBH_3CN$	93	31	61	0	Ce travail
	$NaBH_4$/MeOH	–	–	45	–	[7]
	$NaBH_4$/Py	–	–	55	–	[7]
Pregnanedione-3.20...	$NaBH_3CN$	95	14	67	13	Ce travail
	$NaBH_4$/MeOH	–	–	63	–	[8]

(*) Les réactions sont effectuées au virage jaune du vert de bromocrésol, en maintenant le pH par addition de HCl concentré.

Il semble donc que le changement de tension interne ([6]) lors du passage $sp_2 \rightarrow sp_3$ explique à lui seul la différence de réactivité observée.

CAS DE DICÉTONES SATURÉES. — Les résultats expérimentaux obtenus indiquent qu'au virage jaune du vert de bromocrésol, la réduction d'une cyclopentanone ou d'une méthylcétone est négligeable après 1 h de réaction. Nous avons mis à profit cette particularité pour effectuer des réductions de dicétones dans lesquelles le site cyclohexanique sera seul réduit. Le tableau II réunit les résultats obtenus et permet de les comparer aux résultats rapportés dans la littérature.

La méthode que nous préconisons apparaît donc supérieure aux méthodes déjà connues, en particulier du point de vue de la sélectivité. Elle est, de plus, très facile à mettre en œuvre puisque la réaction, c'est-à-dire les vitesses relatives de réduction des différents sites, est contrôlée grâce à l'indicateur coloré.

STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉDUCTION. — Le tableau III donne le rapport alcool équatorial/alcool axial obtenu lors de la réaction de diverses cétones saturées par $NaBH_3CN$ et $NaBH_4$. On voit immédiatement,

TABLEAU III

Stéréochimie de la réduction de quelques cétones saturées

	Rapport alcool équatorial/alcool axial	
Cétone	$NaBH_3CN$	$NaBH_4$
(5 α) cholestanone-3	89/11	84/16
(5 α) cholestanone-2	84/16	88/12
Bromo-2 α (5 α) cholestanone-3	70/30	70/30
Fluoro-5 α cholestanone-7	3/97	3/97
Oestrone	100/0	100/0

qu'aux erreurs d'expérience près, les rapports sont identiques et donc que les états de transition (quelle que soit leur géométrie exacte), conduisant aux alcools sont également identiques avec les deux réducteurs. Cette observation est particulièrement surprenante car d'une part $NaBH_4$ réduit le carbonyle alors que $NaBH_3CN$ réduit le carbonyle protoné ([9]), et d'autre part, si la variation d'encombrement stérique est probablement faible (le rayon de Van der Waals de H est de 1,2 et 1,7 Å pour C≡N), on s'attendrait à ce qu'il en aille différemment des effets inductifs et surtout électrostatiques.

CONCLUSION. — Il apparaît que l'ordre des réactivités et la stéréochimie de la réduction des cétones saturées sont comparables avec $NaBH_4$ et $NaBH_3CN$. Cependant, dans le cas de ce dernier réactif, l'influence du pH

sur la vitesse de réduction permet d'effectuer, dans des conditions expérimentales très faciles à contrôler, la réduction sélective au niveau du site cyclohexanique de dicétones saturées.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) Ce travail fait partie de la Thèse de 3e cycle de Mlle M. H. Boutigue soutenue le 6 juillet 1972 à la Faculté des Sciences de Poitiers.

(2) J. R. Berschied Jr et K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 624.

(3) R. F. Borch, M. D. Bernstein et H. D. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2891.

(4) S. S. White Jr et H. C. Kelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4203.

(5) E. M. Arnett, R. P. Quirk et J. W. Larsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3977.

(6) H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1248.

(7) E. Elisberg, H. Vanderhaeghe, T. F. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2814.

(8) O. Mancera, M. J. Ringold, C. Djerassi, G. Rosenkranz et F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1286.

(9) On observe également la même stéréochimie lors des réductions de sels d'immonium par $NaBH_3CN$ [M. H. Boutigue et R. Jacquesy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 (sous presse)]. Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus par Z. Welwart et coll. avec $LiAlH_4$ ou un magnésien (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 774 et références citées).

Laboratoire de Chimie XII,
Faculté des Sciences,
86022 *Poitiers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition 1-2 et 1-4 du réactif de Grignard sur la* cis-*cyclooctène-2 one-1*. Note (*) de M. **Jean-Claude Damiano** et Mlle **Anne Diara**, présentée par M. Henri Normant.

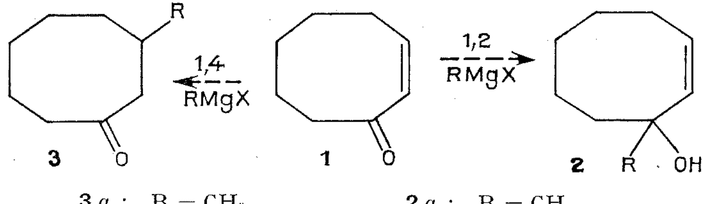
L'addition des magnésiens de type RMgX sur la *cis*-cyclooctène-2 one-1 conduit, à l'addition 1-2 pour des radicaux alcoyle petits tels que méthyle et éthyle et à l'addition 1-4 pour des radicaux plus volumineux tels qu'isopropyle et tertiobutyle.

En présence de sels cuivreux, on obtient dans tous les cas la seule addition 1-4.

Notre étude a porté sur l'action de magnésien alcoyles sur la cyclooctène-2 one-1.

Il est connu que la réaction de magnésiens avec des cétones éthyléniques α, β-insaturées peut conduire aux alcools éthyléniques tertiaires correspondants ou aux cétones saturées alcoylées : ces deux réactions sont généralement concurrentes et la présence de sels de cuivre en proportion catalytique favorise l'addition 1-4, aux dépens de l'addition 1-2 [(1) à (6)].

Nous avons étudié l'influence de la grosseur du réactif sur l'orientation de la réaction. Les expériences ont été effectuées avec les magnésiens alcoyles pour lesquels R = CH_3, C_2H_5 $(CH_3)_2CH$ et $(CH_3)_3C$. Les résultats sont résumés dans le tableau :



3 *a* : R = CH_3
b : R = C_2H_5
c : R = $(CH_3)_2CH$
d : R = $(CH_3)_3C$

2 *a* : R = CH_3
b : R = C_2H_5
c : R = $(CH_3)_2CH$
d : R = $(CH_3)_3C$

Tableau

Influence de la grosseur du radical alcoyle et rôle du chlorure cuivreux dans l'addition du réactif de Grignard sur la cis-*cyclooctène-2 one-1*

t (°C)	RMgX	Cu_2Cl_2 (%)	Alcool de Grignard (%)	Cétone saturée (%)
—5, 18........	CH_3MgI	0	100	0
—5, 18........	CH_3MgI	10	< 2	>98
—5, 18........	C_2H_5MgI	0	>98	< 2
—5, 18........	C_2H_5MgI	10	< 2	>98
—5, 18........	$(CH_3)_2CHMgI$	0	10	90
—5............	$(CH_3)_2CHMgI$	10	10	90
—5, 18........	$(CH_3)_3CMgCl$	0	10	90
—5............	$(CH_3)_3CMgCl$	10	10	90

Nous avons employé un magnésium sublimé dont le taux d'impuretés est connu. La présence d'impuretés aurait un rôle sensible sur le rendement de l'addition 1-4 (7). Nous n'avons pas observé de différences dans nos résultats lors de l'emploi de magnésium courant pour synthèses.

Il apparaît que l'encombrement stérique est un facteur prépondérant dans l'orientation de l'addition de magnésiens sur la *cis*-cyclooctène-2 one-1. Dans le cas des radicaux méthyle et éthyle l'addition 1-2 est totale, tandis qu'avec des radicaux isopropyle et tertiobutyle on obtient presque exclusivement les produits d'addition 1-4.

L'emploi de sels cuivreux oriente préférentiellement la réaction d'addition dans le sens 1-4. Un certain nombre de travaux ont été entrepris dans le but d'éclaircir le mécanisme de la réaction d'addition des magnésiens aux cétones éthyléniques α, β insaturées en présence de quantités catalytiques de sels de cuivre [(8), (9)].

Des études sont en cours au laboratoire concernant l'étude systématique de l'addition du complexe cuivre-magnésiens et du méthyl-cuivre sur la *cis*-cyclooctène-2 one-1.

Partie expérimentale. — *Généralités.* — Les produits ont été séparés en CPG préparative avec une colonne QF_1 à 20 % de silicone sur « Chromosorb » 80/100. Longueur de la colonne : 1,80 *m*; température 125 et 154° suivant les cas; débit d'azote : 65 ml/mn. Les temps de rétention sont donnés en minutes et centièmes de seconde.

Préparations. — La *cis*-cyclooctène-2 one-1 **1** a été préparée à partir du cis cyclooctène selon une méthode déjà décrite (10).

Les magnésiens ont été préparés à partir de magnésium sublimé dont le taux d'impuretés est inférieur aux valeurs suivantes : Cu, 5.10^{-6}; Si, Fe, Ni, Sn, 10.10^{-6}; Mn, Al, 20.10^{-6}; Pb, Ca, 30.10^{-6}; Zn, 50.10^{-6}.

Lors de l'addition on procède de la manière suivante : on ajoute $12{,}5.10^{-3}$ moles de cétone **1** à 25.10^{-3} moles de magnésien. La réaction est effectuée sous azote avec l'éther comme solvant durant 1 h 30 mn à — 5 ou 18° suivant les cas. Lorsque la réaction est effectuée en présence de chlorure cuivreux celui-ci, fraîchement préparé, est ajouté en proportion de 10 % en mole par rapport à la cétone. Les produits obtenus sont séparés et purifiés par CPG.

Caractéristiques physiques des produits :

Méthyl-3 cyclooctane-1 **3** *a :* Temps de rétention : 10,20 mn (température de la colonne : 125°). Infrarouge, ν (C=O) : 1700 cm^{-1}. RMN : doublet à $\delta = 1$ et 1,1 (aire 3), CH_3; multiplet centré sur $\delta = 2{,}22$ (aire 4), 4 H en α de C=O. SM, $M^+ = 140$. n_D^{20} 1,4680. Analyse : $C_9H_{16}O$, calculé %, C 77,14; H 11,43; trouvé %, C 77,40; 11,32.

Méthyl-1 *cyclooctène*-2 *ol*-1 **2** *a :* Temps de rétention $t = 4{,}80$ mn (température de la colonne : 125°). Infrarouge (OH libre) : 3 625 cm^{-1}; ν (C=C) : 3 060 cm^{-1}. RMN : singulet à $\delta = 1{,}25$ (aire 3), CH_3; multiplet à $\delta = 5{,}0$, 5,21, 5,29, 5,41, 5,46, 5,55 et 5,67 (aire 2), CH=CH. SM, $M^+ = 140$. n_D^{20} 1,4928. Analyse : $C_9H_{16}O$, calculé %, C 77, 14; H 11,43; trouvé %, C 76,98; H 11,61.

Éthyl-3 *cyclooctanone*-1 **3** *b :* Temps de rétention $t = 12$ mn (température de la colonne : 125°). Infrarouge, ν (C=O) : 1700 cm^{-1}). RMN : $\delta = 0{,}95$ et 1,05 (aire 5), C_2H_5, multiplet centré sur 2,22 (aire 4), 4 H en α de C=O. SM, $M^+ = 154$. n_D^{20} 1,4709. Analyse : $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 77,92; H 11,68; trouvé %, C 77,73; H 11,66.

Éthyl-3 *cyclooctène*-2 *ol*-1 **2** *b :* Temps de rétention $t = 8$ mn (température de la colonne : 125°). Infrarouge, ν (OH associé) : 3 300 cm^{-1}. RMN : $\delta = 0{,}90$ et 1,0 (aire 5), C_2H_5; multiplet à $\delta = 5{,}18$; 5,30, 5,37, 5,43, 5,48, 5,50 et 5,75 (aire 2), CH=CH.

Isopropyl-3 *cyclooctanone*-1 **3** *c :* Temps de rétention 8 mn (température de la colonne : 145°). Infrarouge, ν (C=O) : 1700 cm^{-1}; δ $(CH_3)_2CH$: 1390 et 1372 cm^{-1}. RMN, doublet à δ 0,85 et 0,88; doublet $\delta = 0{,}98$ et 1,01 (aire 7), isopropyle; multiplet centré sur $\delta = 2{,}22$ (aire 4), 4 H en α de C=O. SM, $M^+ = 168$. n_D^{20} 1,4712. Analyse : $C_{11}H_{20}O$, calculé %, C 78,57; H 11,90; trouvé % C 78,11; H 12,04.

Tertiobutyle-3 *cyclooctanone*-1 **3** *d* : Temps de rétention $t = 12$ mn (température de la colonne : 145°). Infrarouge, ν (C=O) : 1700 cm^{-1} : singulet $\delta = 0{,}92$ (aire 9), tertiobutyle; multiplet centré sur $\delta = 2{,}22$ (aire 4), 4 H en α de C=O. SM, $M^+ = 182$. n_D^{20} 1,4709. Analyse $C_{12}H_{22}O$, calculé %, C 79,12; H 12,09; trouvé %, C 79,35; H 12,13.

En raison de la faible quantité de produit obtenu, les alcools isopropyl-1 cyclooctène-2 ol-1 **2** *c* (temps de rétention : 4,5 mn) et tertiobutyle-1 cyclooctène-2 ol-1 **2** *d* (temps de rétention : 6,8 mn, température de la colonne : 145°), n'ont pu être étudiés qu'en spectrographie infrarouge.

Les 2.4 dinitrophénylhydrazones ont été préparées pour chaque cétone alcoylée. Cétone **3** *a*, 2.4-dinitro, F 117°; cétone **3** *b*, 2.4 dinitro, F 123°; cétone **3** *c*, 2.4-dinitro, F 130°; cétone **3** *d*, 2.4-dinitro, F 158° (recristallisation dans le méthanol).

Le Professeur M. Fétizon (Laboratoire de Stéréochimie, Orsay) a attiré notre attention sur l'addition 1-4 de magnésiens sur la cycloocténone [11]; l'un de nous (J. C. D.) a été accueilli dans son laboratoire où la séparation et l'analyse des produits ont été effectuées.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) M. Fétizon, M. Golfier et N. Laffont, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3376.
(2) J. M. Conia et J. Salaun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2747.
(3) J. A. Marshall, W. I. Fanta et H. Roebke, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1016.

(4) H. Rivière, T. Luong Thi Ngoc, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 776.
(5) H. Rivière et J. Tostain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 568.
(6) A. J. Birch et M. Smith, *Proc. Chem. Soc. London*, 1962, p. 356.
(7) J. Hilden et J. Munch-Petersen, *Act. Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1370.
(8) H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128.
(9) H. O. House, W. F. Fisher, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.
(10) A. C. Cope, M. R. Kinter et R. T. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2757.
(11) M. Fetizon et A. Diara, Resultats non publiés.

Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger Algérie
et
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
La Sénia,
Oran, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α, γ-disubstitués : précisions sur un nouveau moyen d'accès aux stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide.* Note (*) de MM. **Sithan Chou**, **Christian Daremon** et **René Rambaud**, présentée par M. Ivan Peychès.

La condensation du chloro-1 propanol-2 au méthylmalonate d'éthyle sodé donne naissance au diméthyl-2.4 carbéthoxy-2 butanolide. Celui-ci, hydrolysé en solution chlorhydrique chaude, subit une décarboxylation conduisant aux stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide.

A. Action du chloro-1 propanol-2 sur le méthylmalonate d'éthyle sodé. — Lorsque, dans les conditions opératoires décrites, on met en jeu le mélange commercial de chloropropanols formé d'environ 67 % de chloro-1 propanol-2 et 33 % de chloro-2 propanol-1, seul le premier isomère réagit [1]. Il conduit à l'hydroxy-4 dicarbéthoxy-2.2 pentane, lequel se cyclise spontanément pour donner naissance au diméthyl-2.4 carbéthoxy-2 butanolide.

Dans un ballon à trois cols, on fait réagir 9,2 g (2 M/5) de sodium sur 200 ml d'éthanol rendu parfaitement anhydre par la méthode de Smith [2]. A l'éthylate ainsi formé, on ajoute rapidement 69,6 g (2 M/5) de méthylmalonate et porte à reflux pendant 3 h. On additionne ensuite au mélange, goutte à goutte, 37,8 g (2 M/5) du mélange des chloropropanols et chauffe à ébullition à reflux pendant 3 h encore. Après refroidissement, le chlorure de sodium formé est éliminé par filtration et l'alcool par distillation.

Le produit brut isolé, soumis à analyse chromatographique en phase vapeur, sur colonne aux silicones fluorés, s'avère être composé de :

— environ 45 % de méthylmalonate d'éthyle non attaqué;

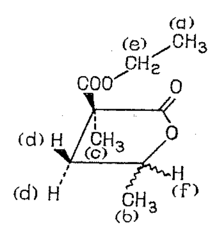
— environ 5 % de diméthyl-2.4 butanolides;

— environ 50 % de carbéthoxy-2 diméthyl-2.4 butanolides.

Deux tours de distillation permettent d'accéder au mélange des stéréoisomères du carbéthoxy-2 diméthyl-2.4 butanolide, non encore décrits.

$É_{15}$ 132-134°; $d_4^{22,5}$ 1,090; $n_D^{22,5}$ 1,4398; R. M. mes. : 45,00 (calc. 44,87).

Analyse : $C_9H_{14}O_4$, calculé %, C 58,05; H 7,58; O 34,37; mesuré, C 58,01; H 7,47; O 34,52.



Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

1776 cm⁻¹...........................	ν (C=O) lactonique
1736 cm⁻¹...........................	ν (C=O) ester
1195 et 1272 cm⁻¹.....................	ν (C—O)

Spectre de RMN $(CDCl)_3$:

a. triplet à $1,30.10^{-6}$ (3 H), J = 7,2 Hz;
b. deux doublets à 1,44 et $1,46.10^{-6}$ (3 H), J ≠ 6 Hz;
c. singulet à $1,52.10^{-6}$ (3 H);
d. multiplet à $1,6\text{-}3,0.10^{-6}$ (2 H);
e. quadruplet à $4,24.10^{-6}$ (2 H), J = 7,2 Hz;
f. multiplet à $4,40\text{-}4,90.10^{-6}$ (1 H).

Le rendement de la condensation (50 %) peut être porté à 60 % en augmentant d'un tiers la dose de chloropropanols admise à réagir sur le malonate d'éthyle sodé, sans qu'augmente notablement la quantité de diméthyl-2.4 butanolide formé à ce stade de la synthèse. Par contre, toute diminution de la durée du chauffage provoque une importante diminution de ce rendement.

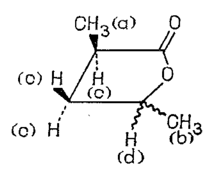
B. Isolement des diméthyl-2.4 butanolides. — La fonction ester des carbéthoxy-2 diméthyl-2.4 butanolides s'hydrolyse par chauffage prolongé en milieu chlorhydrique dilué, ce qui provoque, en outre, la décarboxylation de l'acide qui en résulte. Le diméthyl-2.4 butanolide est isolé sous la forme d'un mélange, en parties approximativement égales, de ses deux stéréoisomères *cis* et *trans*.

15 g de carbéthoxylactone sont mis en suspension dans 150 ml d'acide chlorhydrique 4 N et le mélange est chauffé 24 h à reflux. Après extraction à l'éther, séchage de la phase éthérée sur sulfate de sodium anhydre et élimination de l'éther on accède aux diméthyl-2.4 butanolides que l'on purifie par rectification et isole avec un rendement de l'ordre de 65 %.

$É_{15}$ 82-84°; d_4^{21} 1,0023; n_D^{21} 1,4293; R. M. mes. : 29,37 (calc. 29,36). Analyse : $C_6H_{10}O_2$: calculé %, C 63,13; H 8,83; O 28,04; mesuré %, C 63,13; H 8,85; O 28,02.

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

1776 cm^{-1}	ν (C=O) lactonique
1181 cm^{-1}	ν (C—O)



Spectre de RMN $(CDCl_3)$;

a. doublet à $1,26.10^{-6}$ (3 H), J ≠ 7,2 Hz;
b. doublet à $1,41.10^{-6}$ (3 H), J ≠ 6,1 Hz;
c. multiplet à $1,50\text{-}3,0.10^{-6}$ (3 H);
d. multiplet à $4,25\text{-}4,85.10^{-6}$ (1 H).

Antérieurement au présent travail, l'existence du diméthyl-2.4 butanolide a été signalée par divers auteurs qui l'ont atteint, soit à partir du méthyl-2 pentène-3 oïque ([3]), soit par réduction de l'acide méthyllévulinique [([4]), ([6])] soit encore par isomérisation de l'acide α-cyclopropylpropionique ([5]). Dans aucune des publications, les spectres et les constantes du produit n'ont été décrits avec précision.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

([1]) M. Verniette, C. Daremon et R. Rambaud, Travaux en cours.
([2]) E. L. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1284.
([3]) E. J. Boorman et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 258.
([4]) Monsanto Chem. Co, Brevet U. S. nº 2.368.366 du 30 janvier 1945.
([5]) R. Trave et L. Garanti, *Rend. Ist. lombardo sci.*, 94 A, 1960, p. 309.
([6]) R. J. Reynolds Tobacco Co, Brevet U. S. nº 6.610.871 du 3 février 1967.

Groupe de Recherches
de l'E.N.S.C.C.F.
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

c*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la vitesse du son dans les chromate, molybdate et tungstate de sodium liquides.* Note (*) de MM. **Lucien Denielou**, **Jean-Pierre Petitet** et **Christophe Tequi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination de la vitesse du son est faite par une méthode impulsionnelle dont le principe a été déjà décrit ([2]). Elle consiste à comparer les temps de parcours d'une impulsion ultrasonore de 4 MHz dans le sel et dans un étalon constitué d'une longueur variable d'eau mesurée avec précision. Les valeurs utilisées pour la vitesse du son dans l'eau sont celles de Hubbard et Loomis ([3]).

Les modifications apportées à cette méthode ont été brièvement citées dans une Note précédente ([4]).

Les résultats ont été traités par une méthode des moindres carrés sur un ordinateur « CII 10070 ».

Na_2CrO_4. — Le produit utilisé (« Merck » à 99,5 % de Na_2CrO_4 anhydre) a été chauffé au-dessus de son point de fusion et maintenu à l'étuve à 160°C jusqu'à son utilisation.

Treize mesures ont été faites pour un petit parcours de sel entre 914 et 1162°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ ([1]) de 7 ns.

Douze mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 1071 et 1162°C donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ ([1]) de 6 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température, compte tenu de l'étroitesse de la plage étudiée est

$$U = U_F [1 + A (T - T_F) + B (T - T_F)^2],$$

où U_F est la vitesse du son dans le sel à la température de fusion T_F,

$$U_F = 1918 \text{ m.s}^{-1},$$
$$T_F = 797°C \ ([5]),$$
$$A = -0{,}365.10^{-3},$$
$$B = 0{,}121.10^{-6},$$

Na_2MoO_4. — Le produit utilisé (« Merck »-Na_2MoO_4, 2 H_2O) a été chauffé au-dessus de son point de fusion pendant 24 h et maintenu à l'étuve à 160°C jusqu'à utilisation.

Treize mesures ont été faites pour un petit parcours de sel entre 759 et 1160°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 5 ns.

Quinze mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 767 et 1184°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 3 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température est la même que pour Na_2CrO_4 :

$$U_F = 1798 \text{ m.s}^{-1},$$
$$T_F = 689°C \ (^5),$$
$$A = -0{,}296.10^{-3},$$
$$B = 0{,}183.10^{-7},$$

Na_2WO 4. — Le produit utilisé (« Hopkin et Williams LTD », Na_2 WO 4, 2 H_2O, qualité « Analar ») a été chauffé 24 h au-dessus de son point de fusion et maintenu à l'étuve à 160°C jusqu'à utilisation.

Seize mesures ont été faites pour un petit parcours de sel entre 767 et 1166°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 4 ns.

Vingt-trois mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 808 et 1156°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 6 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température est la même que pour Na_2CrO_4 et Na_2MoO_4 :

$$U_F = 1487 \text{ m.s}^{-1},$$
$$T_F = 694°C \ (^5),$$
$$A = -0{,}284.10^{-3},$$
$$B = 0{,}190.10^{-7}.$$

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) $\sigma = \sqrt{(t_1 - t_2)^2/[n(n-m)]}$; t_1, temps de passage mesuré; t_2, temps de passage exprimé sous forme de polynôme; n, le nombre de mesures; m, nombre de paramètres définissant le polynôme.

(2) PETIT et BLANC, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 4, n° 3, 1967, p. 183.

(3) HUBBARD et LOOMIS, *Phil. Mag.*, 7e série, 5, n° 33, juin 1928.

(4) DENIELOU, PETITET et TEQUI, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1865.

(5) DENIELOU, FOURNIER, PETITET et TEQUI, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1855.

Laboratoire de Thermodynamique du Liquide salin,
Université de Paris VI,
Tour 16,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analogie de comportement de la surface de l'eau et de la surface des gels de silice du point de vue de l'adsorption.* Note (*) de MM. **Louis Robert**, **Zoubir Kessaissia** et Mlle **Ghezalla Tabak**, présentée par M. Georges Champetier.

Il existe une corrélation entre l'adsorbabilité des composés organiques liquides sur les gels de silice et leur tension interfaciale avec l'eau. Par ailleurs, en admettant que la surface des gels de silice peut être remplacée par une surface d'eau, on a pu calculer la chaleur d'immersion des gels de silice dans les paraffines normales : les valeurs ainsi calculées sont bien du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées. Ces résultats montrent qu'il doit exister une assez grande analogie entre la surface de l'eau et celle des gels de silice.

On a déjà remarqué que la surface des gels de silice (xérogels traités à moins de 200°C) présentait une certaine analogie avec celle de l'eau sous l'angle de la variation du potentiel d'adsorption des paraffines normales ([1]).

On sait que dans un mélange idéal de deux composés liquides A et B, mis au contact d'un solide S, le composé A est préférentiellement adsorbé quand $\gamma_{S/A} < \gamma_{S/B}$ ([2]). On dit, dans ce cas, que le composé A possède une adsorbabilité supérieure à celle de B ([3]).

Si on considère que la surface des gels de silice présente une analogie avec la surface de l'eau, on pourra remplacer la tension interfaciale solide/liquide, ici gel de silice/liquide, par la tension interfaciale entre l'eau et le composé liquide : le composé A possèdera une adsorbabilité supérieure à celle de B si $\gamma_{H_2O/A} < \gamma_{H_2O/B}$.

Nous pouvons comparer le classement que nous avions établi pour un certain nombre d'hydrocarbures vis-à-vis de gels de silice (xérogels traités à moins de 200°C) ([3]) avec les tensions interfaciales de ces hydrocarbures avec l'eau :

Classement par adsorbabilité décroissante	Tension interfaciale à 20°C ([4]) (ergs/cm²)
Benzène	35
Toluène	36,1
Éthylbenzène	38,4
n-butylbenzène	40,1
1-octène	43,7
n-pentane	49
Cyclohexane	50,2
n-octane	50,8
n-décane	51,2
n-tetradécane	52,2

De même, nous avons étudié l'adsorbabilité de divers composés chlorés dont on connaît les tensions interfaciales avec l'eau ([4]) :

Classement par adsorbabilité décroissante	Tension interfaciale à 20°C (ergs/cm²)
$(CH_3)_2CH—CH_2Cl$	15,4
$(CH_3)_3CCl$	23,7
$CHCl_3$	31,6
Benzène	35
Toluène	36,1
C_6H_5Cl	37,4
CCl_4	44,8
$CCl_2{=}CCl_2$	47,5
n-octane	50,8

On observe bien une excellente corrélation entre l'adsorbabilité des composés organiques sur les gels de silice et leur tension interfaciale avec l'eau.

Un autre aspect de cette analogie du comportement de la surface de l'eau avec celui des gels de silice nous est fourni par le calcul des chaleurs d'immersion. On sait que la chaleur d'immersion d'un solide dans un liquide s'exprime par

$$h_i^0 = h_S - h_{S/L} = \left(\gamma_S - T\frac{d\gamma_S}{dT}\right) - \left(\gamma_{S/L} - T\frac{d\gamma_{S/L}}{dT}\right).$$

En remplaçant la surface du gel de silice par celle de l'eau, on a

$$\gamma_S = \gamma_{H_2O} \qquad \text{et} \qquad \gamma_{S/L} = \gamma_{H_2O/L}.$$

On connaît la variation de $\gamma_{H_2O/L}$ avec la température dans le cas du *n*-hexane ([5]) et du *n*-dodécane ([6]), d'où le calcul de h_i^0 :

	n-hexane	*n*-dodécane
$\gamma_{H_2O/L}$ (20°C) (erg/cm²)	50,4	52,95
$\frac{d\gamma_{H_2O/L}}{dT}$	—0,089	—0,09
h_i^0 calculé (erg/cm²)	41,7	39
h_i^0 mesuré ([7]) (erg/cm²)	52	50

On voit que les valeurs de h_i^0 calculées sont de l'ordre de grandeur des valeurs que nous avions mesurées ([7]) et qu'elles varient dans le même sens en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique.

Il apparaît donc que la surface des gels de silice (xérogels traités à moins de 200°C) qui est couverte de groupements OH, liés entre eux par liaison

hydrogène pour la plus grande part, se comporte de façon analogue à la surface libre de l'eau du point de vue interaction de surface.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3356.
(2) L. Robert, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1057.
(3) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2302.
(4) L. A. Girifalco et R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 904.
(5) R. Aveyard et D. A. Hayden, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 2255.
(6) R. Aveyard et B. J. Briscoe, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 2910.
(7) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2309.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-thiazole.* Note (*) de MM. Jean-Claude Rosso, Jacques Kaloustian et Mme Luce Carbonnel, présentée par M. Georges Champetier.

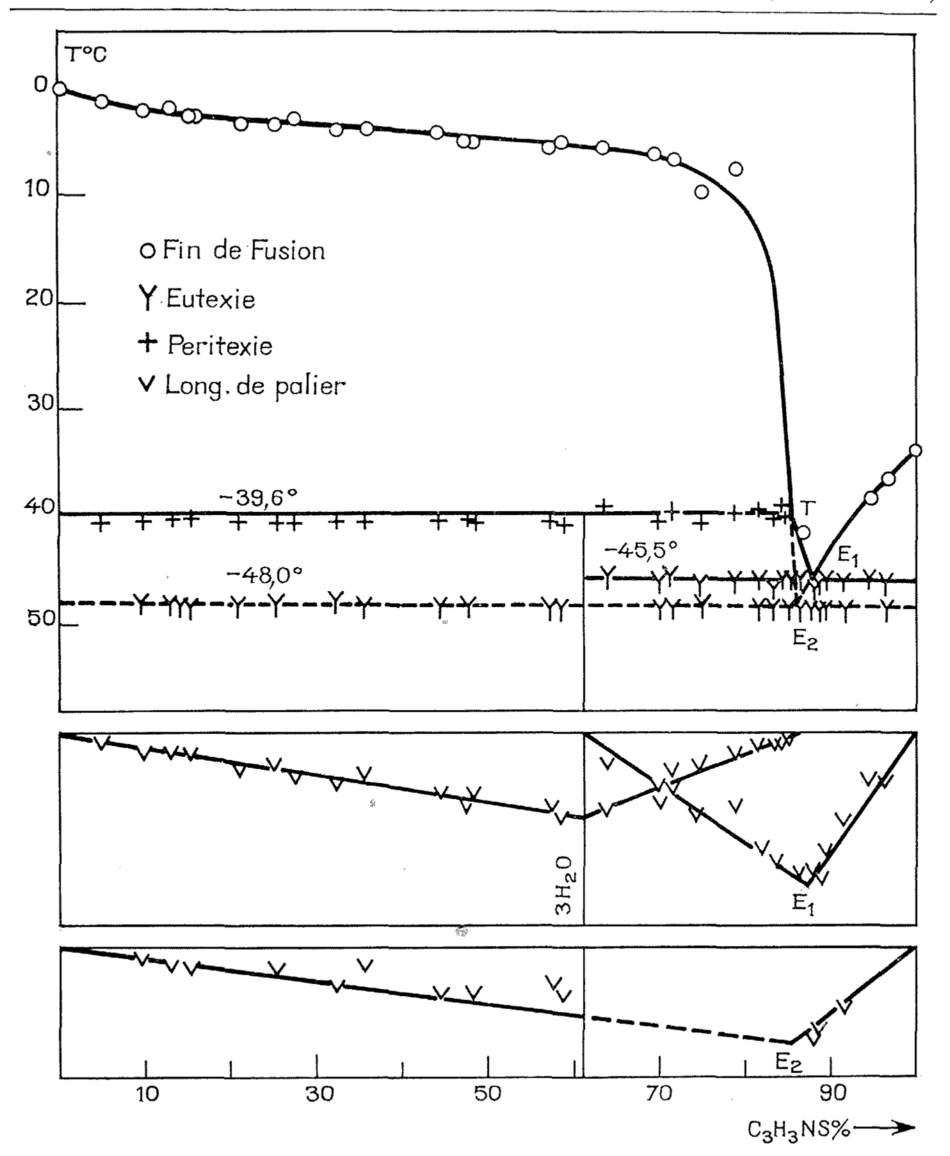
Les équilibres liquide-solide du système binaire eau-thiazole étudiés pour la première fois révèlent l'existence d'un hydrate C_3H_3NS, 3 H_2O qui se décompose péritectiquement à — 39,6°C. Il participe avec le thiazole anhydre à une eutexie à — 45,5°C.

Dans le but de rechercher systématiquement les hydrates clathrates des éthers cycliques, deux d'entre nous ont établi les diagrammes de phases des systèmes binaires que forme l'eau avec les éthers dont les molécules ont des diamètres de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å [([1]) à ([9])]. Les résultats nouveaux obtenus nous ont incités à examiner le comportement de petits hétérocycles azotés en solution aqueuse.

Dans le système eau-isoxazole ([10]) nous avons montré la présence d'un clathrate de type II formulé C_3H_3NO, 34 H_2O, nous avons ensuite songé à étudier le thiazole C_3H_3NS dont aucun hydrate n'était signalé. C'est un produit rare dont la préparation et la purification sont assurées ([11]) par le laboratoire de Chimie organique A de l'Université de Provence associé au C. N. R. S. Le Professeur J. Metzger en a mis à notre disposition une quantité suffisante pour explorer les équilibres liquide ⇌ solide du système H_2O-C_3H_3NS. Le thiazole fraîchement distillé est un liquide incolore qui cristallise au refroidissement à — 33,5°C [([12]), ([13])]. Il doit être conservé à l'abri de la lumière pour éviter de jaunir en s'altérant. La méthode d'investigation mise en œuvre est l'analyse thermique directe différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges refroidis par trempe dans l'azote liquide, puis soumis si nécessaire au recuit ([14]).

Le diagramme de phases construit à partir des enregistrements est reproduit sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses, la température exprimée en degrés Celsius en ordonnées. Il met en évidence un trihydrate stable au-dessous de — 39,6° dont la composition est définie par l'étude calorimétrique de deux invariants.

Les phénomènes invariants. — Eutexie stable E_1 : l'arrêt eutectique se manifeste à — 45,5°C sur les courbes des mélanges dont la composition est supérieure à 61 %. Il est toujours précédé d'un accident métastable à — 48°C qui s'efface spontanément en soumettant un même mélange à plusieurs chauffages successifs. Après disparition du phénomène parasite, les paliers stables sont aisément mesurables et le diagramme des effets



thermiques peut être tracé. On obtient la construction triangulaire de Tammann reproduite au bas de la figure. Elle fixe les compositions du liquide E_1 : 87,5 % et les phases solides en équilibre avec lui : 61,2 %, celle de l'hydrate C_3H_3NS, 3 H_2O et 100 % celle du thiazole.

$$\text{à} - 45{,}5^{\circ}\text{C} : \quad \text{Th. } 3\,H_2O + \text{Th.} \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq. } E_1 \ (87{,}5\ \%).$$

Péritexie stable T : Les courbes d'analyse thermique des mélanges de composition comprise entre 0 et 85 % présentent toutes un palier stable à − 39,6°C. L'exploitation calorimétrique de ces accidents donne le triangle de Tammann reproduit sur la figure à partir de la même horizontale

d'origine que le précédent. Le maximum de l'effet thermique se place à l'abscisse où celui de l'eutexie s'annule.

Cet accident traduit la décomposition péritectique de l'hydrate en glace et en un liquide de transition T dont la composition (85,3 %) se déduit du graphique.

$$\text{à } -39{,}6^{\circ}\text{C} : \quad \text{Th. } 3\,H_2O \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}} \text{Glace} + \text{Liq. T } (85{,}3\ \%).$$

Eutexie métastable E_2 : L'accident métastable à — 48,0° est noté sur les enregistrements dans tout le domaine de composition. Il s'agit d'une eutexie métastable qui se manifeste lorsque le trihydrate n'a pas encore cristallisé, comme le prouve le triangle de Tammann au bas de la figure.

$$\text{à } -48{,}0^{\circ}\text{C} : \quad \text{Glace} + \text{Th.} \overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons} \text{Liq. } E_2\ (85{,}8\ \%).$$

Le liquidus. — La branche de glace s'abaisse d'abord très lentement entre 0 et — 6°. Les courbes d'analyse thermique des mélanges dont la composition est comprise entre 0 et 70 % présentent des fins de fusion particulièrement nettes qui permettent de tracer cette portion avec précision; au-delà de cette composition, le liquidus plonge brusquement. La branche de glace est cependant bien définie par les points T (— 39,6°C et 85,3 %) et E_2 (— 48,0°C et 85,8 %) qui en marquent les termes stable et métastable.

Le trihydrate est la phase stable que les solutions saturées abandonnent entre — 39,6 et — 45,5°C. Leurs points figuratifs dessinent la courte branche TE_1.

Le thiazole anhydre précipite des solutions saturées de concentrations supérieures à 87 % entre — 45,5 et — 33,5°C. Le tronçon de liquidus relatif à cette phase est renseigné par des fins de fusion nettes et par les coordonnées des points E_1 et E_2 qui en délimitent le prolongement métastable.

Les équilibres liquide-vapeur du système eau-thiazole ont été étudiés par J. Metzger et J. Dusteldorf sous la pression de 750 mm de mercure ([11]). Le diagramme montre un azéotrope positif pour 64,7 % de thiazole. La courbe d'ébullition est très aplatie; la température évolue, en effet, de 92,25 à 92,15°C avec un minimum à 92,10°C entre les compositions 34,4 et 70,5 %. Les auteurs soulignent le comportement non-idéal des solutions mais concluent que sous cette pression il ne semble pas qu'il s'agisse d'un hétéroazéotrope. Pour notre part, nous n'avons pas non plus mis en évidence de zone de démixtion à l'état liquide entraînant l'apparition d'une monotexie.

Considérant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, le comportement du thiazole est nettement différent de celui de l'isoxazole qui donne un clathrate lacunaire X.34 H_2O. L'hydrate du thiazole X.3 H_2O ne

semble s'apparenter à aucun type de clathrate ou semi-clathrate déjà décrit [15].

Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_3H_3NS = Th %	Réaction au refroidissement
Eutexie stable E_1..........	—45,5	87,50	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ Th. 3 H_2O + Th.
Péritexie stable T.........	—39,6	85,3	Glace + Liq. T $\rightleftharpoons$ Th. 3 H_2O
Eutexie métastable E_2.....	—48,0	85,8	Liq. $E_2 \rightleftharpoons$ Glace + Th.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(5) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 553.
(6) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1018.
(7) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1868.
(8) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Séminaire de l'état solide*, 15 mars 1972.
(9) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
(10) J. Kaloustian, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(11) J. Metzger et J. Dusteldorf, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 156.
(12) R. Meyer et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1333.
(13) R. Meyer, G. Bourelly et J. Metzger, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 114.
(14) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
(15) G. A. Jeffrey et R. C. Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.

Cl. R. et L. C. :
Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Luminy,
70, *rue Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2;

J. K. :
Institut de Pétroléochimie
et de Synthèse organique industrielle,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13013 *Marseille.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure des coefficients de Soret par la méthode thermogravitationnelle. Conséquences sur l'étude de la sélectivité des cristallisations naturelles.* Note (*) de M. **Jacques Schott**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude théorique et expérimentale des colonnes à garnissage nous a montré [1] qu'à l'état stationnaire le rapport des concentrations entre le bas et le haut de la colonne atteint un maximum q_M pour une certaine perméabilité k_M. Le calcul de q_M et k_M a donné :

$$q_m = \exp\left[\mathrm{SL}\frac{\Delta \mathrm{T}}{a}\frac{\sqrt{120}}{24}\right], \tag{1}$$

$$k_M = -\frac{\mathrm{D}\mu\sqrt{120}}{ga\beta\,\Delta \mathrm{T}} \tag{2}$$

(S, coefficient de Soret; L, longueur de la colonne; $\Delta \mathrm{T}/a$, gradient thermique; a, distance entre parois chaude et froide; D et μ, coefficients de diffusion et de viscosité de la solution; β, dérivée de la densité par rapport à la température; g, accélération de la pesanteur).

Avec la perméabilité optimale définie par (2), le coefficient de Soret découle de (1), après mesure du coefficient de concentration q_M. Cette méthode de mesure présente deux avantages importants par rapport à celles qui utilisent l'effet Soret pur :

1° le coefficient de concentration est multiplié par $\exp\left[(\mathrm{L}/a)(\sqrt{120}/24)\right]$; L est généralement bien plus grand que a et la méthode ouvre donc accès à la mesure de coefficients de Soret beaucoup plus petits;

2° la méthode vaut pour la mesure de coefficients de Soret négatifs que nous avons effectivement rencontrés pour certains électrolytes. Dans les montages à « effet Soret pur », les concentrations qui ont lieu sur la paroi chaude provoquent un gradient de densité instable, tandis que, dans une colonne à garnissage, les composés qui diffusent vers la paroi chaude verticale vont se concentrer régulièrement au sommet de la colonne, le sens du flux laminaire n'étant pas modifié par le sens de la diffusion Soret.

Résultats obtenus. — *a.* Nous avons appliqué la méthode thermogravitationnelle à des sels alcalins et alcalino-terreux, à cause de l'importance de ces cations au sein de la lithosphère.

Les valeurs des coefficients de Soret mesurés à 2 % près, à 42,5°C, dans des solutions diluées d'halogénures et sulfates sont représentées sur la figure 1, ainsi que les résultats obtenus par Tanner [2] et Chanu [3] avec des montages à « effet Soret pur ».

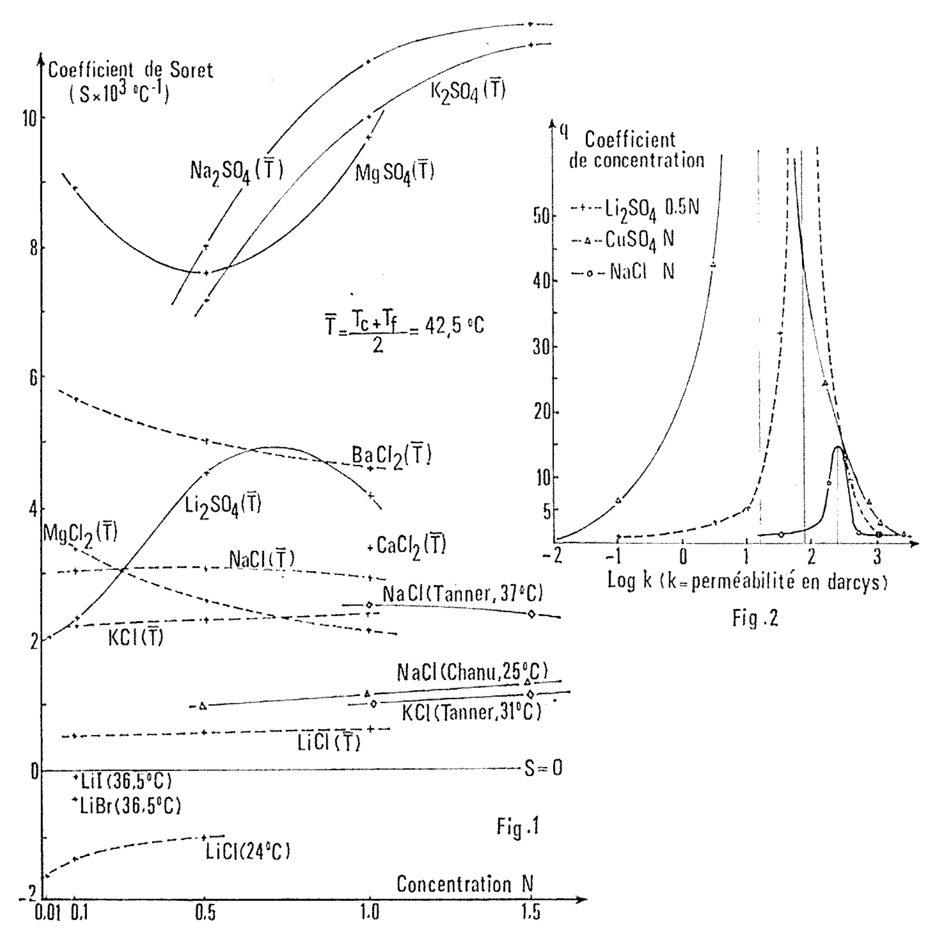


Fig. 1. — Coefficients de Soret de sels alcalins et alcalino-terreux.

Fig. 2. — Variation expérimentale du coefficient de concentration, à l'équilibre, en fonction de la perméabilité.

L'ensemble de ces données montre qu'à la même température, les coefficients S peuvent être sensibles à la concentration et qu'ils sont bien plus importants pour les sulfates que pour les halogénures.

D'autre part, dans le domaine de température exploré, S croît fortement avec la température, pour NaCl, KCl et LiCl.

Enfin, nous avons mis en évidence, pour LiCl, LiBr et LiI des valeurs de S négatives.

b. Nous avons constaté, jusqu'ici, que la différence des coefficients de Soret d'un couple d'électrolytes possédant le même anion, reste sensiblement constante si l'anion est changé.

Ainsi les rapports des coefficients de Soret R_S de différents sels possédant le même anion sont caractéristiques des cations, indépendamment

TABLEAU I

Caractéristique R_S *de comportement Soret des cations alcalins et alcalino-terreux pour* $\bar{T} = 42,5°C$
Base $S_{Li^+} = 1,0.10^{-3}.C^{-1}$

	0,1 N	1,0 N
Li^+.......	1,0	1,0
Mg^{++}.....	6,8	3,6
K^+.......	4,5	4,0
Na^+......	6,1	4,9
Ca^{++}......	–	5,6
Ba^{++}......	11,4	9,3

TABLEAU II

Temps nécessaire pour atteindre la saturation par effet thermogravitationnel ($\Delta T = 23°C$, $\bar{T} = 42,5°C$)

Électrolyte (N)	(*a*)	(*b*)	Durée (h)
K_2SO_4......	10,0	6,5	40
$CuSO_4$......	16,0	13,6	50
Li_2SO_4......	4,2	16,6	220
$MgSO_4$......	9,7	23	440
Na_2SO_4......	10,8	28,5	500

(*a*) Coefficient de Soret $S \times 10^3.C^{-1}$; (*b*) Coefficient de concentration correspondant à la saturation q_s.

de l'anion commun, et les comportements Soret des cations peuvent être définis par rapport à celui de l'un d'entre eux pris en référence. C'est ce que nous avons fait, pour les alcalins et alcalino-terreux, à partir de leurs chlorures 0,1 et 1,0 N, en prenant comme base Li^+ (tableau I). On voit, par exemple, pour 1,0 N et $\bar{T} = 42,5°C$, que les ions Ba^{++} et Ca^{++} sont les plus mobiles, suivis dans l'ordre par Na^+, K^+, Mg^{++} et Li^+.

La connaissance des mobilités relatives des différents ions dans les diverses conditions hydrothermales devrait faciliter l'interprétation des migrations sélectives au sein des fluides naturels.

c. Nous avons montré (⁴) que, dans la lithosphère, l'effet thermogravitationnel à gradient de température vertical peut permettre, même à partir de solutions diluées, d'obtenir des concentrations suffisantes pour donner lieu à des cristallisations. La sélectivité du processus découle, non seulement des différences de coefficients de Soret qui agissent directement sur les coefficients de concentration q, mais, aussi, du fait que le maximum de q peut correspondre à des perméabilités k_M très différentes d'un sel à un autre. Ce double effet apparaît sur la figure 2 relative à des solutions de NaCl, $CuSO_4$ et Li_2SO_4.

Pour une perméabilité donnée, on peut caractériser la sélectivité de l'effet thermogravitationnel en calculant, pour différents sels dissous, les temps nécessaires pour atteindre la saturation. A cette fin, nous avons utilisé la relation antérieurement établie (¹) qui exprime, en fonction du temps t, la variation de la concentration relative :

$$(3) \qquad \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{H'}{K'} L \left(1 - e^{-\frac{t}{\Phi_1}}\right),$$

où

$$\Phi_1 = \frac{L^2}{K'\left[\pi^2 + \left(\frac{H' L}{2 K'}\right)^2\right]}, \qquad H' = \frac{\rho\, g\, \Delta T^2\, k\, S\, \beta}{12\, \mu}, \qquad K' = \frac{g^2\, \Delta T^2\, \alpha^2\, \beta^2\, k^2}{120\, \mu^2\, D} + D\rho.$$

Les résultats des calculs réalisés pour des sulfates (tableau II) montrent bien que différents sels dissous atteignent les conditions de saturation au bout de temps très inégaux. Si ces sels se comportent de façon analogue dans leurs mélanges, les conditions de sursaturations correspondant à chacun d'eux ne seront pas atteintes simultanément dans une cavité remplie de liquide, et des cristallisations sélectives et alternées devront se produire sur les diverses parois. C'est ce que nous avons pu réaliser expérimentalement en laboratoire avec $CuSO_4$ et Li_2SO_4 [4]. La disposition symétrique des dépôts successifs de cristaux des deux sulfates, obtenus sur les parois des géodes, répond parfaitement aux aspects caractéristiques attribués aux dépôts « filoniens ». *Mais ici, les dépôts n'exigent aucun déplacement de fluide et peuvent résulter d'un apport unilatéral.*

Rappelons, enfin, que les calculs réalisés à partir d'une théorie élémentaire [4] ont montré, qu'avec des gradients géothermiques plausibles, les temps et les épaisseurs de roches, nécessaires pour réaliser des cristallisations, sont faibles à l'échelle géologique.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) J. Estebe et J. Schott, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 805; J. Estebe, *Thèse Doct.-Ing.*, Toulouse, 1970.

(2) C. C. Tanner, *Trans. Faraday. Soc.*, 49, nº 1, 1953, p. 661.

(3) J. Chanu, *Thèse Sciences*, Paris, 1957.

(4) J. L. Dandurand, J. P. Fortune, R. Perami, J. Schott et F. Tollon, *Congrès des Géologues du Sud-Ouest*, Castres, 1971.

Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul-Sabatier,
39, *allée Jules-Guesde,*
31400 *Toulouse.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Détection du radical* ClO *par spectrométrie de masse et étude de sa réactivité.* Note (*) de MM. **Gilles Poulet**, **Georges Le Bras** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les radicaux ClO produits par réaction des atomes Cl avec Cl_2O, dans un réacteur à écoulement rapide, ont été détectés et dosés par spectrométrie de masse. L'application de cette technique a permis de déterminer la constante de vitesse de la réaction de recombinaison homogène des radicaux ClO à 295 et 463 K. La faible réactivité de ClO avec C_2H_2 a été mise en évidence entre 295 et 463 K.

L'étude du radical ClO et de sa réactivité prolonge les travaux que nous avons effectués jusqu'à présent sur des réactions élémentaires « atome-molécule » susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de propagation de certaines flammes. Ce radical peut jouer un rôle dans la propagation des flammes produites par des composés oxychlorés tels que le perchlorate d'ammonium ou le bioxyde de chlore pur ou additionné de combustibles (CH_4, C_2H_2, NH_3) [(1), (2), (3)].

Le radical ClO est produit par la réaction rapide :

(1) $$Cl + Cl_2O \rightarrow ClO + Cl_2 \quad (4).$$

En présence d'un léger excès de Cl_2O par rapport aux atomes Cl, les atomes Cl sont rapidement consommés et ClO est alors le seul radical présent dans le milieu réactionnel. Cl_2O est produit par réaction de Cl_2 avec HgO jaune (5) sous une pression voisine de 200 Torr.

Le réacteur à écoulement rapide utilisé est couplé à un spectromètre de masse quadripolaire. Les atomes Cl sont produits par décharge dans Cl_2 fortement dilué par de l'hélium. La paroi du réacteur est revêtue par H_3PO_4 afin de minimiser la recombinaison des atomes Cl. La pression est voisine de 1 Torr et la vitesse d'écoulement des gaz est comprise entre 10 et 20 m/s.

Jusqu'à présent les radicaux ClO avaient été dosés essentiellement par spectrophotométrie d'absorption (6). Le spectromètre de masse qui avait précédemment été adapté à l'analyse des espèces instables (atomes, radicaux) (7) nous a permis de *détecter et de doser les radicaux* ClO avec une sensibilité et une précision satisfaisantes au pic moléculaire $m/e = 51$ pour un potentiel d'accélération des électrons de 20 V. L'étalonnage de la sensibilité du spectromètre de masse pour le radical ClO a été effectué indirectement par dosage du chlore atomique, par spectrométrie de masse [(8), (9)], Cl_2O étant utilisé en excès par rapport aux atomes Cl. La concentration de ClO produit est alors égale à celle du chlore atomique consommé, d'après la réaction (1). L'étalonnage de la sensibilité du spectromètre pour le chlore atomique est obtenu au moyen de la réaction :

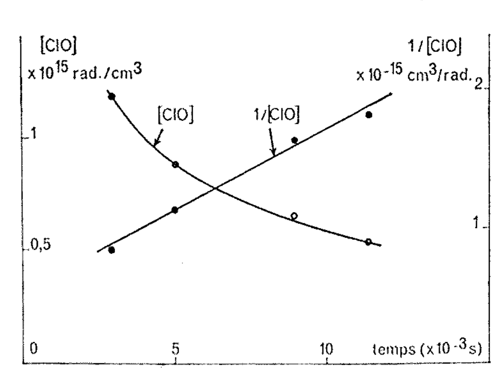
(2) $$Cl + NOCl \rightarrow NO + Cl_2.$$

Le dosage direct des radicaux ClO par la réaction rapide

$$NO + ClO \rightarrow NO_2 + Cl \quad (^{10})$$

n'a pas été possible car NO réagit avec Cl_2O restant pour donner NO_2 et Cl_2. Cette technique de spectrométrie de masse permet ainsi de déterminer les concentrations des radicaux ClO pour différents temps de séjour dans le réacteur, et elle permet par conséquent d'étudier leur réactivité.

Nous avons étudié en premier lieu la *réaction de recombinaison* homogène des radicaux ClO qui a par ailleurs déjà fait l'objet d'un certain nombre



Recombinaison des radicaux ClO. T = 463 K.
$[ClO]_0 = 18,8.10^{14}$ rd/cm³; $k_3 = 1,6.10^{-13}$ cm³.mol⁻¹.s⁻¹.

de travaux dans lesquels les radicaux ClO étaient analysés par spectrophotométrie d'absorption. Dans le cas présent, la diminution, en fonction du temps de réaction, de la concentration des radicaux ClO est mesurée au pic 51 (*fig.*). La courbe obtenue obéit à une loi du second ordre par rapport à ClO : $1/[ClO] - 1/[ClO]_0 = k_3 t$, comme cela a déjà été observé lorsque la pression est suffisamment basse (⁶). Ceci semble bien montrer que la recombinaison hétérogène des radicaux ClO est négligeable si celle-ci est du premier ordre comme cela est probable. La réaction de recombinaison proposée est la suivante (¹¹) :

(3) $$ClO + ClO \rightarrow Cl + ClOO.$$

L'application de l'équation précédente a conduit aux valeurs suivantes de la constante de vitesse : $k_3 = 2,7.10^{-14}$ et $1,6.10^{-13}$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ respectivement à 295 et 463 K. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par M. A. A. Clyne et I. F. White (⁶).

La réaction des radicaux ClO *avec l'acétylène* a été étudiée en procédant avec un excès de ClO de façon à rendre négligeables les réactions secondaires éventuelles de l'acétylène. La constante de vitesse de cette réaction est déduite de la diminution du pic moléculaire de C_2H_2 ($m/e = 26$) en présence de ClO. Il faut considérer la compétition entre les réactions suivantes :

(4) $$ClO + C_2H_2 \rightarrow \text{produits}$$

et

(3) $$ClO + ClO \rightarrow Cl + ClOO.$$

La vitesse de disparition de C_2H_2 est de la forme

(a) $$-d[C_2H_2]/dt = k_4 [ClO][C_2H_2]$$

si on néglige les réactions de C_2H_2 avec Cl et ClOO. La vitesse de disparition de ClO est la suivante :

(b) $$-d[ClO]/dt = k_3 [ClO]^2 + k_4 [ClO][C_2H_2].$$

Le dernier terme du deuxième membre de cette expression est négligeable devant le premier, car d'une part, comme nous le verrons, k_4 est petit devant k_3 et d'autre part $[C_2H_2]$ est faible par rapport à [ClO].

Ainsi :

(c) $$-d[ClO]/dt = k_3 [ClO]^2.$$

La concentration du radical ClO est alors déduite de la forme intégrée de l'expression (c) :

(d) $$[ClO] = 1/(k_3 t + 1/[ClO]_0),$$

d'où

(e) $$-d[C_2H_2]/dt = k_4 [C_2H_2] \{ 1/(k_3 t + 1/[ClO]_0) \}.$$

L'intégration de l'équation (e) conduit à l'expression suivante de k_4 :

(f) $$k_4 = k_3 \log([C_2H_2]_0/[C_2H_2])/\log(k_3 [ClO]_0 t + 1).$$

Les valeurs obtenues pour k_4 sont $0{,}9.10^{-15}$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ à 295K et $3{,}1.10^{-15}$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ à 463 K. Ces faibles valeurs correspondent à une consommation peu importante de C_2H_2 (de l'ordre de 2 %), ce qui conduit à commettre une erreur non négligeable sur la détermination de $\log([C_2H_2]_0/[C_2H_2])$ et par conséquent dans le calcul de k_4. L'énergie d'activation doit être relativement faible, mais par suite de l'erreur commise sur k_4 il n'est pas possible de l'évaluer très précisément dans le domaine de température considéré.

D'autre part la réaction de C_2H_2 avec le chlore atomique, qui est produit par la recombinaison des radicaux ClO, peut ne pas être totalement négligeable [9]. L'importance de la réaction $Cl + C_2H_2$ dépend en fait de la vitesse de la réaction :

(5) $$Cl + ClOO \rightarrow Cl_2 + O_2,$$

qui a été proposée comme étape secondaire du mécanisme de recombinaison des radicaux ClO. Dans l'hypothèse d'une consommation partielle de C_2H_2 par les atomes Cl, la constante k_4 déterminée constituerait une valeur limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction (4).

Ces travaux vont être poursuivis en étudiant la cinétique des réactions du radical ClO qui peuvent intervenir dans le mécanisme de propagation des flammes données par des composés oxychlorés.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) J. Combourieu et G. Moreau, Communication à la Réunion de la Section française du Combustion Institute, Lille, 1971.
(2) J. Combourieu et R. Moreau, *XIIth Symposium (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, 1969, p. 1015.
(3) J. Combourieu, G. Moreau, R. Moreau et G. S. Pearson, *A. I. A. A. Journal*, 8, 1970, p. 594.
(4) F. H. L. Edgecombe, R. G. W. Norrish et B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, 243 A, 1957, p. 24.
(5) G. H. Cady, *Inorg. Syn.*, 5, 1957, p. 156.
(6) M. A. A. Clyne et I. F. White, *Trans. Faraday Soc.*, 583, 1971, p. 2068.
(7) J. Combourieu et G. Le Bras, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1160.
(8) E. A. Ogryzlo, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2.
(9) G. Poulet, J. Barassin, G. Le Bras et J. Combourieu, Communication orale à la Société chimique de France et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1.
(10) J. A. Coxon, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2118.
(11) S. W. Benson et H. Buss, *J. Chem. Phys.*, 27, (6), 1957, p. 1382.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures
(C. N. R. S.),
45045 *Orléans-Cedex*
et Faculté des Sciences d'Orléans.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la charge à une interface mercure-solution.* Note (*) de MM. **Edgar Verdier**, **Jean Piro** et **Elias Bou Karam** [1], présentée par M. Georges Champetier.

La détermination directe de la charge d'une électrode de mercure en fonction du potentiel appliqué a été effectuée par une méthode impulsionnelle. Les résultats obtenus pour des solutions de KBr et KF se comparent favorablement avec ceux donnés dans la littérature.

Les travaux sur des interfaces électrode-solution font apparaître trois grandeurs principales dont la connaissance individuelle permet d'aborder l'étude thermodynamique macroscopique de la couche double. Ce sont la tension interfaciale σ, la charge de l'électrode q_M et la capacité différentielle C qui sont reliées entre elles par les relations suivantes :

(1) $$q_M = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E_{Réf}}\right)_{T, P, \mu}$$

et

(2) $$C = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2_{Réf}}\right)_{T, P, \mu},$$

$E_{Réf}$ étant le potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence et μ le potentiel chimique des constituants.

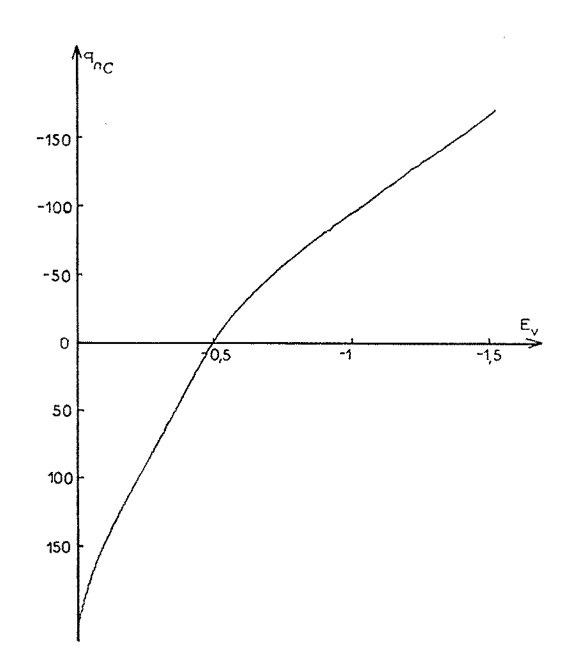
Les techniques d'étude utilisées reposent essentiellement sur des mesures de σ ou de C [(2), (3), (4)]. Dans le cas de l'adsorption de substances organiques à une électrode plusieurs auteurs comme Devanathan (5), Bockris et coll. (6), Parsons (7) et Delahay (8) ont montré que la variable la plus intéressante à étudier était la charge. Cependant, mis à part le dernier auteur (7) qui utilise une méthode coulostatique, la charge est invariablement déterminée indirectement soit par dérivation des courbes électrocapillaires (première équation), soit par intégration des courbes de capacité différentielle (deuxième équation). Dans ces conditions les valeurs de la charge (9) sont données avec une précision qui est de l'ordre de 0,3 μC/cm^2.

Lorsqu'on envoie une impulsion sur une électrode, le courant détecté dû à cette impulsion est composé d'une part d'un courant capacitatif donné par l'expression

(3) $$I = \frac{\Delta E}{R} \exp\left[\left(-\frac{t}{RC}\right)\right],$$

qui s'annule pratiquement lorsque le temps t est grand (20 ms), et d'autre part d'un courant faradayique, s'il y a une réaction d'échange d'électron au potentiel de mesure. Contrairement au premier, la valeur de ce dernier courant reste appréciable au-delà de $t = 20$ ms.

La récente mise au point d'un appareil commercial à impulsions, très perfectionné, nous a conduits à penser qu'il devait offrir, à côté de nombreuses autres possibilités, celle d'atteindre directement la valeur de la charge d'une électrode à gouttes de mercure. En effet la plupart des appareils à impulsions construits jusqu'ici dans un but purement analytique, ne permettent pas la détection du courant pour des temps inférieurs à 25 ms. De ce fait ils sont inutilisables pour l'étude de la couche double.



Par contre le nouveau polarographe à impulsions « Tacussel » P. R. G. 4 permet non seulement de déplacer la fenêtre de détection entre 0 et 100 % de la durée de l'impulsion, mais également de lui donner la largeur que l'on désire. Ainsi dans le cas d'une solution ne contenant aucun ion réductible ou oxydable en solution dans le domaine des potentiels étudiés, en détectant et en intégrant le courant capacitatif, ce que l'appareillage permet de faire, on atteint directement la charge q_M de l'électrode.

Le but du travail exposé ici était en premier lieu d'établir si cette technique de mesure était réellement valable, et d'autre part d'évaluer la précision et la reproductibilité des résultats obtenus en les comparant avec ceux donnés par les techniques plus classiques.

Pour éliminer la nécessité d'évaluer l'aire de la surface de la goutte on a opéré en prenant pour référence les valeurs de Grahame [10] pour

du KCl 0,1 M, et on a déterminé les charges de l'électrode pour des solutions de KBr et KF 0,1 M de la façon suivante :

(4) $$\left(\frac{q_{\text{mesuré}}}{q_{\text{Grahame}}}\right)_{E}^{\text{KCl 0,1 M}} = K_E$$

et

(5) $$\left(\frac{q_{\text{mesuré}}}{K_E}\right)_{E}^{\text{KX 0,1 M}} = q_{\text{exp}} \quad (\mu C/cm^2).$$

Les précautions habituelles à ce genre de mesures ont été prises et les résultats obtenus sont donnés aux tableaux I et II alors que la figure indique l'allure des courbes de charge en fonction du potentiel de l'électrode, enregistrée avec le dispositif. Les valeurs expérimentales données, colonne 3, sont les moyennes d'une quinzaine de courbes enregistrées pour le KBr et le KF. On note que la reproductibilité de ces mesures est excellente. La colonne 4 indique l'erreur, en pour-cent, entre la moyenne des résultats et celle de Grahame dont malheureusement on ne connaît pas le degré de dispersion.

TABLEAU I : KBr 0,1 M

$-E_{KCl\,N}$	(a)	(b)	$\Delta q/q$ (%)
0,2...	21,58	21,4 ±0,15	0,8
0,28...	14,69	14,68±0,14	0,01
0,36...	10,19	10,3 ±0,1	1
0,44...	6,26	6,31±0,06	0,7
0,52...	2,417	2,44±0,08	0,9
0,6....	1,043	1,02±0,01	3
0,68...	3,68	— 3,61±0,06	2
0,8....	— 6,44	— 6,4 ±0,04	2
0,9....	— 8,29	— 8,5 ±0,04	2
1......	— 9,98	— 9,86±0,07	1
1,1....	—11,61	—11,60±0,09	0,5
1,2....	—13,22	—13,11±0,06	0,8
1,3....	—14,85	—14,72±0,09	0,9
1,4....	—16,52	—16,43±0,1	0,5
1,5....	—18,26	—18,16±0,06	0,6
1,6....	—20,09	—20,00±0,06	0,5
1,7....	—22,03	—21,92±0,07	0,5
1,8....	—24,13	—23,92±0,08	0,6
1,9....	—26,43	—26,34±0,08	0,3

TABLEAU II : KF 0,1 M

$-E_{KCl\,N}$	(a)	(b)	$\Delta q/q$ (%)
0,04...	10,81	10,89 ±0,08	0,8
0,12...	8,57	8,63 ±0,11	0,7
0,2....	6,43	6,41 ±0,07	0,31
0,28...	4,38	4,33 ±0,02	1
0,36...	2,449	2,443 ±0,005	0,2
0,44...	0,661	0,665±0,03	0,6
0,6....	— 2,624	2,628±0,03	—0,15
0,68...	— 4,22	4,26 ±0,09	—0,9
0,8....	— 6,51	6,60 ±0,07	—1,4
0,9....	— 8,28	8,35 ±0,06	—0,8
1......	— 9,95	10,09 ±0,1	—0,6
1,1....	—11,57	11,65 ±0,06	—0,69
1,2....	—13,17	13,27 ±0,1	—0,76
1,3....	—14,79	14,89 ±0,1	—0,67

$\Delta_q = q_{\text{exp}} - q_{\text{Grahame}}$.

(a) q_{Grahame} (μ C/cm²); (b) $q_{\text{expérimental}}$ (μ C/cm²).

Ces premiers résultats démontrent que cette technique qui est relativement simple donne avec une précision satisfaisante la charge d'une électrode de mercure en contact avec une solution aqueuse. Il sera donc maintenant intéressant de pouvoir aborder l'étude du cas de l'adsorption

de substances organiques, où la charge est une grandeur qui s'avère plus fondamentale que la tension interfaciale ou la capacité différentielle.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) Boursier du C. N. R. S. libanais.

(2) J. O'M. Bockris, K. Muller, H. Wroblowa et Z. Kovac, *J. Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 416.
(3) P. Delahay, *Double Layer and electrode Kinetics*, Interscience Publishers, New-York, 1965.
(4) D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*, I, 1966, p. 241, A. I. Bard éd., Marcel Dekker Inc., New-York.
(5) M. A. V. Devanathan, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 373.
(6) J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan et K. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 1963, n° 1356, p. 55.
(7) R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1518.
(8) P. Delahay et D. Mohilner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4247.
(9) J. O'M Bockris, E. Blomgren et C. Jesch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1961, p. 2000.
(10) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4422.

Département de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
route de Mende,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse rotationnelle de la bande* (0, 2) *de la transition* C $^2\Pi$—X $^2\Pi$ *du radical* P_2^+. Note (*) de MM. **Jean Brion**, **Jacques Malicet** et **Henri Guenebaut**, transmise par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle d'une nouvelle bande du système C $^2\Pi$—X $^2\Pi$ de la molécule P_2^+ est proposée. L'établissement du schéma de vibration incluant l'ensemble des têtes de bandes actuellement observées conduit à une révision de la numérotation vibrationnelle admise pour l'état supérieur.

Le système C $^2\Pi$—X $^2\Pi$ de la molécule P_2^+ a été observé pour la première fois en 1957 par Narasimham [1] qui réalisa l'analyse rotationnelle de six de ses bandes. L'état inférieur de la transition, identifié comme étant l'état fondamental de la molécule, est un état $^2\Pi$ inversé.

Nous avons enregistré à notre tour ce système sous haute dispersion (0,6 Å/mm environ). La technique expérimentale utilisée a permis l'obtention d'un nombre important de nouvelles émissions. Cette technique, qui s'est révélée par ailleurs intéressante pour l'observation de transitions mettant en jeu des états triplets du radical P_2, utilise la décharge HF (27 MHz) comme source d'excitation. Le mélange | P_4 + He | soumis à cette décharge est contenu dans une ampoule scellée sous pression réduite (4 à 5 mm de mercure à température ordinaire) et placé dans un four qui porte la température du mélange à 400°C environ.

Tableau I

v' v".....	0	1	2	3	4
0...........	–	–	26 770,6 (*)	–	–
	–	–	26 328,5 (*)	–	–
1...........	28 521,74	27 860,58	27 204,6	26 554,4 (*)	–
	28 083,87	27 422,58	26 766,9 (*)	–	–
2...........	28 950,78	28 289,62	–	–	–
	28 517,13	27 855,84	–	–	–
3...........	29 374,53	–	–	–	–
	28 945,53	–	–	26 977,9 (*)	26 333,2 (*)

(*) Bandes nouvelles.

Nombre supérieur : transition $^2\Pi_{3/2}$ — $^2\Pi_{3/2}$.

» inférieur : transition $^2\Pi_{1/2}$ — $^2\Pi_{1/2}$.

Le spectre obtenu, enregistré sur plaques « Kodak » (Spectrum Analysis n° 1) s'étend de 3 400 à 3 900 Å environ. Il est constitué de bandes dégradées vers le rouge et présente une apparence complexe rendant le plus souvent

très délicat le positionnement des têtes de bandes. Dans le schéma de Deslandres (tableau I) nous nous sommes limités aux seules valeurs connues avec précision et correspondant, pour les bandes non encore analysées, à la convergence des séries de raies mises en évidence. Dans ce schéma, la valeur des nombres quantiques vibrationnels a été fixée arbitrairement à zéro pour les niveaux les plus bas. A ce stade de notre travail, ces attributions ne sont vraisemblablement pas définitives. Déjà, dans l'état supérieur, l'observation d'un nouveau niveau de vibration modifie d'une unité la précédente numérotation établie par Narasimham.

TABLEAU II

	$^2\Pi_{1/2}$ — $^2\Pi_{1/2}$		$^2\Pi_{3/2}$ — $^2\Pi_{3/2}$			$^2\Pi_{1/2}$ — $^2\Pi_{1/2}$		$^2\Pi_{3/2}$ — $^2\Pi_{3/2}$	
J	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)	J	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)
21,5...	26311,36	292,48	–	–	48,5...	216,36	174,31	660,09	618,06
22,5...	309,04	289,33	–	–	49,5...	211,89	168,94	655,07	612,18
23,5...	307,17	286,49	–	728,42	50,5...	206,07	162,35	649,99	606,35
24,5...	304,64	283,09	–	725,52	51,5...	201,39	156,78	644,74	600,17
25,5...	302,44	280,11	–	722,35	52,5...	195,42	149,95	639,40	594,00
26,5...	299,70	276,49	–	719,03	53,5...	190,51	144,18	633,95	587,68
27,5...	297,39	273,19	–	715,62	54,5...	184,29	137,13	628,38	581,24
28,5...	294,31	269,37	–	712,11	55,5...	179,17	131,17	622,74	574,88
29,5...	291,86	266,01	734,23	708,48	56,5...	–	123,85	616,99	568,13
30,5...	288,54	261,86	731,39	704,78	57,5...	167,36	–	611,09	561,40
31,5...	285,84	258,30	728,42	700,75	58,5...	160,67	–	605,07	554,54
32,5...	282,31	253,91	725,16	696,74	59,5...	155,19	–	598,99	547,58
33,5...	279,43	250,14	721,90	692,64	60,5...	148,25	–	592,72	540,50
34,5...	275,67	245,49	718,58	688,42	61,5...	142,49	–	586,43	533,35
35,5...	272,51	241,54	715,13	684,13	62,5...	135,20	–	579,98	526,13
36,5...	268,49	236,68	711,58	679,69	63,5...	129,30	–	573,41	518,67
37,5...	265,22	232,51	707,84	675,18	64,5...	121,88	–	566,81	511,13
38,5...	260,93	227,37	704,08	670,51	65,5...	–	–	559,98	503,53
39,5...	257,42	–	700,16	665,74	66,5...	–	–	553,20	495,81
40,5...	252,88	217,69	696,21	660,89	67,5...	–	–	546,06	488,02
41,5...	249,25	213,07	692,10	655,94	68,5...	–	–	539,14	480,09
42,5...	244,41	207,50	687,81	650,91	69,5...	–	–	531,75	471,93
43,5...	240,53	202,77	683,41	645,66	70,5...	–	–	524,50	463,85
44,5...	235,49	196,85	679,05	640,38	71,5...	–	–	517,02	455,52
45,5...	231,42	–	674,47	634,93	72,5...	–	–	509,65	447,16
46,5...	226,14	185,90	669,77	629,43	73,5...	–	–	501,71	438,66
47,5...	221,88	180,60	664,98	623,76	74.5...	–	–	494,03	429,93

Nous avons donné (tableau II) les classifications rotationnelles relatives à la bande (0, 2). Pour la sous bande $^2\Pi_{1/2}$—$^2\Pi_{1/2}$, nous avons pu observer le plus souvent les deux composantes de dédoublement Λ, alternativement faible et intense. Cependant, nous n'avons fait figurer,

pour chaque J, que la mesure de la raie intense, la détermination des constantes rotationnelles n'ayant été effectuée qu'à partir de ces valeurs, connues avec une plus grande précision.

Les constantes déduites de nos analyses ont été regroupées (tableau III). Les grandeurs vibrationnelles sont, compte tenu de la correction d'une unité sur les valeurs du nombre quantique v', en bon accord avec celles données par Narasimham.

Cet accord se révèle également excellent pour les constantes rotationnelles $B''_{1/2}$ et $B''_{3/2}$ du niveau $v'' = 2$ de l'état fondamental $X\ ^2\Pi$.

TABLEAU III

		ω_e	$\omega_e x_e$	B_{eff}	D_v	A	ν_0
État supérieur $C\ ^2\Pi$	Sous état $C\ ^2\Pi_{1/2}$	443,6	2,6	(~0,2145) (calculé)	–	~233	$C\ ^2\Pi_{1/2} \to X\ ^2\Pi_{1/2}$: 26 328,5 cm^{-1}
	Sous état $C\ ^2\Pi_{3/2}$	439,2		0,2149	$1,2.10^{-7}$		$C\ ^2\Pi_{3/2} \to X\ ^2\Pi_{3/2}$: 26 770,6 cm^{-1}
État inférieur $X\ ^2\Pi$	Sous état $X\ ^2\Pi_{1/2}$	666,7	2,75	0,2710	$2,0.10^{-7}$	~—209	–
	Sous état $X\ ^2\Pi_{3/2}$			0,2703	$1,4.10^{-7}$		–

Il en va par contre un peu différemment pour l'état supérieur :

— Dans le sous état $C\ ^2\Pi_{3/2}$: l'observation de niveaux rotationnels élevés ($J = 74,5$) met en évidence un changement de pente assez net au voisinage de $J = 50,5$ dans la représentation graphique de la fonction

$$\frac{\Delta_2 F'(J)}{4\left(J+\frac{1}{2}\right)} = B'_{3/2} - 2\,D'_{3/2}\left(J+\frac{1}{2}\right)^2.$$

L'extrapolation à $J = 0$ fournit alors deux valeurs possibles de $B'_{3/2}$:

Pour $J < 50,5$: $B'_{3/2} = 0,2166$.

Pour $50,5 < J < 74,5$: $B'_{3/2} = 0,2149$.

C'est cette dernière valeur que nous avons cru devoir retenir, bien que la précédente soit en accord avec l'ensemble des constantes déterminées par Narasimham (valeur extrapolée : 0,2166).

— Dans le sous état $C\ ^2\Pi_{1/2}$: le même phénomène semble être observé au voisinage des mêmes J. Toutefois, nos analyses limitées à $J = 55,5$, ne nous permettent d'en juger avec certitude. De ce fait, nous n'avons pas fait figurer dans le tableau III la valeur (0,2156) de la constante rotationnelle $B'_{1/2}$, celle-ci s'avérant incompatible avec la nature régulière de l'état $C\ ^2\Pi$ ($B'_{1/2} < B'_{3/2}$).

Une évaluation de la constante de couplage spin orbite de cet état ($A' \simeq 233\ \text{cm}^{-1}$) sur la base de la formule approchée :

$$A' - A'' = \nu_0\ (\Pi_{3/2}) - \nu_0\ (\Pi_{1/2})$$

laisse prévoir pour $B'_{1/2}$ une valeur qui, en fait, doit être très voisine de celle de $B'_{3/2}$ ($B'_{1/2} \simeq B'_{3/2} - 4.10^{-4}$).

Dans cette expression, la valeur de A'' ($\sim -209\ \text{cm}^{-1}$) a été tirée de

$$B_{\text{eff}} = B_v\left(1 \pm \frac{B_v}{A}\right).$$

Nous effectuons actuellement l'analyse rotationnelle des bandes figurant dans le tableau I, en particulier de la bande (1, 2) dont la structure s'étend à des J élevés et rend ainsi possible l'observation dans le niveau supérieur du phénomène décrit précédemment et une correction éventuelle de la constante rotationnelle B_e de cet état.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) N. A. NARASIMHAM, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 1242-1249.

Faculté des Sciences de Reims,
Laboratoire de Chimie physique,
Moulin de la Housse,
B. P. nº 347,
51062 *Reims-Cedex.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Théorie de la rétention dans le cas d'une chromatographie réalisée avec une colonne dont la concentration du solvant varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous présentons la théorie de la rétention de solutés élués dans une colonne de chromatographie particulière en ce sens que la concentration du solvant décroît le long de la colonne. Cette loi de décroissance de la concentration du solvant est sensiblement la même que la loi de décroissance de la concentration maximale d'un soluté le long de la colonne. Ainsi, la concentration du squalane choisi comme solvant varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale prise le long de la colonne. Cette méthode de chromatographie devrait pouvoir se révéler intéressante en chromatographie préparative.

La réalisation d'une chromatographie préparative pose de réels problèmes, dès que l'on souhaite d'elle une certaine productivité. Il faut en effet réduire le temps de l'analyse en augmentant la quantité de soluté injecté, sans pour autant diminuer l'efficacité de la séparation. Plusieurs auteurs ont ainsi préconisé l'emploi de colonnes dans lesquelles la concentration du solvant diminue de façon linéaire avec l'abscisse longitudinale prise le long de la colonne [(1), (2), (3)].

Pour tirer le meilleur parti de la variation de la concentration du solvant, il faut que sa loi de variation soit la même que la loi de variation de la décroissance de la concentration maximale d'un soluté le long de la colonne. Ainsi, la concentration en solvant (exprimée par le nombre de moles $N_{l,x}$ à l'abscisse x le long de la colonne), est donnée par la relation

$$N_{l,x} = N_{l,0} \frac{e^{-x}\, x^{x}}{x\,!}, \tag{1}$$

ou encore par la relation (2) sensiblement équivalente, lorsque x est un peu supérieur à 0 (4) :

$$N_{l,x} = N_{l,0}\,(2\,\pi\,x)^{-1/2}, \tag{2}$$

$N_{l,0}$ représentant la concentration maximale du solvant à l'entrée de la colonne [l'abscisse de l'entrée de la colonne doit donc être choisie égale à 0,16 cm pour l'utilisation de la relation (2)].

Il est intéressant de comparer notre colonne avec une colonne classique contenant la même quantité de solvant; le nombre de moles de solvant N_l moyen d'une telle colonne est égal à la valeur moyenne de $N_{l,x}$:

$$N_{l\,\text{moyen}} = \frac{1}{L} \int_{0,16}^{L+0,16} N_{l,x}\, dx. \tag{3}$$

En formulant l'hypothèse que le temps de rétention d'un soluté est proportionnel au nombre de moles du solvant situé dans la colonne, le temps de rétention du soluté élué dans une colonne classique est égal à [5] :

$$(4) \qquad t_{r\,N_{l\,\text{moyen}}} - t_{gv} = t_{gv} \frac{N_{l\,\text{moyen}}}{N_g^0} \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT},$$

avec : t_{gv} représentant le temps de séjour d'une molécule de gaz vecteur dans la colonne; N_g^0 le nombre de moles de gaz vecteur remplissant la colonne à la pression atmosphérique; γ le coefficient d'activité de la solution solvant-soluté; ΔG_v^0 l'enthalpie libre de vaporisation du soluté à la température T; R la constante des gaz parfaits.

Dans le cas de notre colonne, le calcul du temps de rétention d'un soluté de facteur de rétention R_{fx} peut se faire en utilisant la relation différentielle connue :

$$(5) \qquad \frac{dx}{dt} = U_x R_{fx},$$

dans laquelle dx/dt et U_x représentent respectivement la vitesse d'élution du soluté et du gaz vecteur, à l'abscisse x.

En appelant (t_r) le temps de rétention d'un soluté élué avec cette colonne, la séparation des variables de l'équation (5) permet d'écrire :

$$(6) \qquad (t_r) = \int_0^{(t_r)} dt = \int_{0,16}^{L+0,16} \frac{dx}{U_x R_{fx}}.$$

Si l'on admet que le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait et que sa propagation obéit à la loi de Darcy, la vitesse du gaz vecteur U_x est égale à [4] :

$$(7) \qquad U_x = U_s P_s \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{-1/2},$$

U_s et P_s représentant la valeur de la vitesse linéaire et de la pression du gaz vecteur à la sortie de la colonne de longueur L; P_e étant la valeur de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne.

De plus, le temps de rétention du gaz vecteur t_{gv} est défini par la relation (8) :

$$(8) \qquad t_{gv} = \int_0^L \frac{dx}{U_x} = \frac{2}{3} \frac{L}{U_s P_s} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2}.$$

D'autre part, le temps de séjour du soluté dans une phase est proportionnel à sa probabilité de présence dans cette phase [5] :

$$(9) \qquad \frac{1 - R_f}{R_f} = \frac{(t_r) - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{N_l}{N_g^0} \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT}.$$

Ainsi, l'équation (6) exprimant la valeur du temps de rétention du soluté élué avec notre méthode, devient

$$(10) \qquad (t_r) = \int_{0,16}^{L+0,16} \left[1 + \frac{N_{lx}}{N_g^0} \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT} \right] \frac{dx}{U_x},$$

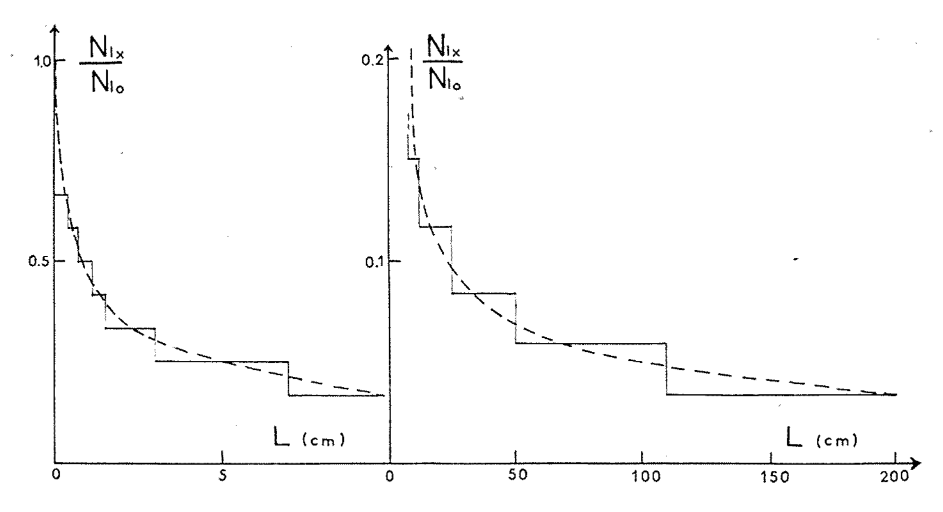
ou encore, en tenant compte des relations (2), (7) et (8) :

$$(11)\quad (t_r) - t_{gv} = \frac{1}{U_s\, P_s}\, \frac{N_{l0}}{N_g^0}\, \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT} \int_{0,16}^{L+0,16} \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{1/2} (2\pi x)^{-1/2}\, dx.$$

Enfin, en utilisant la relation (8) exprimant U_s, P_s, et la relation (9) appliquée à un solvant de concentration N_{l0}, l'équation (11) peut s'écrire

$$(12)\quad (t_r) - t_{gv} = \frac{3\,(P_e^2 - P_s^2)}{2\,L\sqrt{2\pi}\,(P_e^3 - P_s^3)}\, (t_{r\,N_{l0}} - t_{gv}) \int_{0,16}^{L+01,6} \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{1/2} x^{-1/2}\, dx.$$

L'intégration de l'équation (12) permet alors de calculer la valeur du temps de rétention d'un soluté élué avec notre colonne, en fonction du



Variation de la concentration du solvant le long de la colonne.
Trait discontinu : variation théorique;
Trait continu : variation expérimentale.
(Échelle 2.)

temps de rétention de ce même soluté $t_{r\,N_{l0}}$ obtenu avec la concentration en solvant N_{l0},

$$(13)\qquad (t_r) - t_{gv} = \frac{3\,P_e^3\,\alpha^{1/2}}{2\sqrt{2\pi}\,(P_e^3 - P_s^3)} \left[\arcsin \sqrt{\alpha x} + \sqrt{\alpha x\,(1 - \alpha x)} \right]_{x=0,16}^{x=L+0,16},$$

en posant

$$\alpha = \frac{P_e^2 - P_s^2}{L P_e^2}.$$

Résultats expérimentaux. — Expérimentalement, notre colonne est réalisée avec plusieurs phases stationnaires contenant des quantités constantes de solvant (*fig.*).

La combinaison des relations (3) et (4) permet de calculer le temps de rétention d'un soluté élué avec une colonne classique contenant $N_{l\,\text{moyen}}$ moles

de solvant. Ainsi, on peut calculer le rapport des temps de rétention d'un soluté élué d'une part dans notre colonne, et d'autre part dans une colonne classique contenant le même nombre de moles de solvant $N_{l\,moyen}$, dans les mêmes conditions de température et de pression. Ce rapport est indépendant de la valeur de N_{l0}, et ne dépend que de la valeur de P_e. On trouve ainsi :

$$(14) \qquad \frac{(t_r) - t_{gv}}{t_{r\,N_{l\,moyen}} - t_{gv}} = \frac{150\,\alpha^{1/2}\,P_e^3}{(\sqrt{200,16} - \sqrt{0,16})\,(P_e^3 - P_s^3)} \times \left[\arc\sin\sqrt{\alpha x} + \sqrt{\alpha x\,(1 - \alpha x)}\right]_{x=0,16}^{x=L+0,16},$$

avec une colonne de longueur L égale à 200 cm.

P_e (atm. absolu).........	1	1,1	1,3	1,5	1,7	2	2,5
$\dfrac{(t_r) - t_{gv}}{t_{r\,N_{l\,moyen}} - t_{gv}}$.............	1	1,01	1,04	1,05	1,07	1,09	1,11

De même, nous avons calculé les valeurs des temps de rétention de l'hexane et de l'heptane normaux, en utilisant l'équation (13), avec

$$P_e = 1,55 \text{ atm} \qquad \text{et} \qquad P_s = 1 \text{ atm}.$$

La masse de squalane utilisé comme solvant est de 592 mg.

La température est de 80°C, et les temps sont exprimés en secondes.

	Temps de rétention		Rapport de ces temps
	Mesurés	Expérimentaux	
n-hexane............	125	129	1,03
n-heptane...........	288	299	1,04

Ainsi, l'équation (13) permet d'obtenir des valeurs convenables des temps de rétention des solutés élués avec notre colonne, bien que ces valeurs soient supérieures d'environ 3 % aux valeurs expérimentales.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) D. C. Locke et C. E. Meloan, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 2234.
(2) R. C. Duty, *J. Gas Chromatog.*, 6, 1968, p. 193.
(3) S. T. Preston, *Preparative Gas Chromatography* (Discussion Group, 5e *International Symposium on Advances in Chromatography*, Las Vegas, 1969).
(4) A. I. M. Kreulemans, *Gas Chromatography*, 2e éd., ed. C. G. Verver, Reinhold Publis. Co., New York, 1959.
(5) M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatog.*, 58, 1971, p. 169.

U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42000 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre.* Note (*) de MM. JEAN LE COZE, MICHEL BISCONDI et CLAUDE GOUX, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre, le nombre de précipités par unité de surface dans les joints de flexion symétriques, désorientés autour de ⟨ 001 ⟩ ou ⟨ 011 ⟩, augmente d'autant plus que le raccordement des réseaux est meilleur au niveau du joint : ce nombre est maximum dans les joints de faible désorientation et la plupart des macles de bas indices. La mesure du volume des précipités montre que ceux-ci sont d'autant plus petits que la densité de précipitation est plus forte.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré la variation du nombre de précipités intergranulaires en fonction de la désorientation des réseaux, dans des bicristaux d'aluminium-cuivre, de flexion autour d'un axe ⟨ 001 ⟩. Le comptage des précipités était fait uniquement sur des

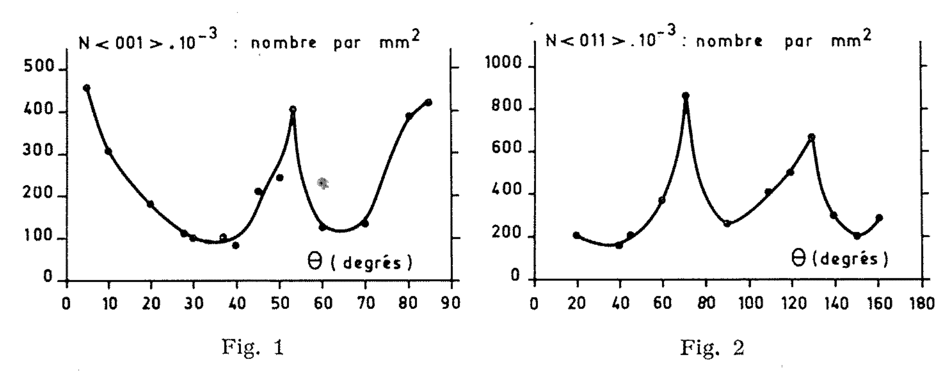


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Densité de précipités (pour 1 mm^2 de joint), en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux de flexion symétriques d'axe ⟨ 001 ⟩.

Fig. 2. — Densité de précipités (pour 1 mm^2 de joint), en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux de flexion symétriques d'axe ⟨ 011 ⟩.

coupes perpendiculaires à l'axe de flexion. Le même travail a été effectué avec des bicristaux de flexion autour de ⟨ 011 ⟩ et nous avons complété l'étude en dénombrant les précipités dans des coupes parallèles à l'axe de flexion, pour les deux types de bicristaux. Ceci permet d'obtenir le nombre de précipités par unité de surface de joint, en faisant l'hypothèse que ce nombre peut se représenter correctement par le produit des densités linéaires obtenues dans les deux séries de comptages (perpendiculairement et parallèlement à l'axe de flexion).

Nous avons, d'autre part, mesuré sur des répliques de carbone photographiées au microscope électronique, trois dimensions l, L_1, L_2 des précipités intergranulaires, dont le produit donne une image du volume

moyen des précipités. l représente l'épaisseur et L_1, L_2 les longueurs des précipités perpendiculairement et parallèlement à l'axe de flexion.

Comme précédemment, les échantillons étudiés ont une teneur en cuivre voisine de 3,5 % et subissent le traitement thermique suivant [1] :

— maintien à 540°C pendant 30 h;

— trempe à l'air;

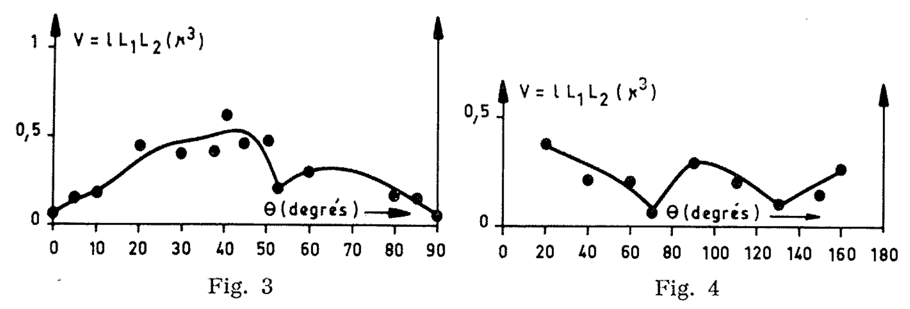


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Volume moyen des précipités intergranulaires dans des bicristaux de flexion symétriques d'axe ⟨ 001 ⟩.

Fig. 4. — Volume moyen des précipités intergranulaires dans des bicristaux de flexion symétriques d'axe ⟨ 011 ⟩.

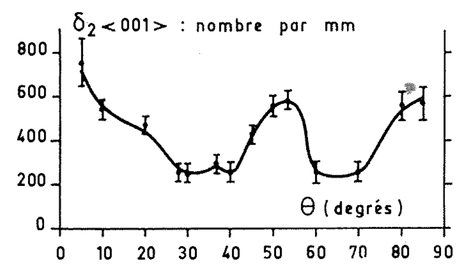


Fig. 5. — Densité linéaire de précipités (pour 1 mm de joint), en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux de flexion symétriques d'axe ⟨ 001 ⟩. Coupes parallèles à ⟨ 001 ⟩.

— maintien à l'ambiante pendant 1 h 30 mn;

— revenu à 345°C pendant 1 h;

— trempe à l'air.

La variation du nombre N de précipités par millimètre carré est portée en fonction de la désorientation, pour les bicristaux de flexion symétriques d'axes ⟨ 001 ⟩ (*fig.* 1) et ⟨ 011 ⟩ (*fig.* 2). Les variations du volume moyen d'un précipité, dans les mêmes joints, apparaissent dans les figures 3 et 4.

L'ensemble de ces résultats nouveaux confirme et précise les conclusions précédentes [(1), (2)]. La densité de précipitation intergranulaire est d'autant plus élevée que le raccordement des réseaux est meilleur au niveau du joint :

— Dans les joints de faible désorientation, la densité N augmente lorsque la désorientation des réseaux diminue.

— Certaines macles de bas indices présentent une densité N nettement plus élevée que les joints quelconques. C'est le cas (*fig.* 1) de $\theta = 53^\circ$ [macle (012)] ou (*fig.* 2) de $\theta = 70^\circ30'$ [macle (111)] et $\theta = 129^\circ30'$ [macle (113)].

— Par contre, des macles telles que (013) ($\theta = 37^\circ$, *fig.* 1) et (112) ($\theta = 109^\circ30'$, *fig.* 2) se comportent comme des joints quelconques.

On avait noté [1] que le joint de 45° d'axe $\langle 001 \rangle$ présente, dans des sections perpendiculaires à l'axe de flexion, une densité linéaire élevée par rapport aux joints voisins $\theta = 40$ et 50°. L'examen de sections parallèles à $\langle 001 \rangle$ (*fig.* 5) ne montre pas de comportement exceptionnel de ce joint de 45°, par rapport à ses voisins. En faisant le produit de deux types de densités linéaires mesurées, on obtient la courbe N à variation monotone dans l'intervalle $\theta = 40$ à 53° (*fig.* 1).

La précision sur V est certainement mauvaise, mais il est visible, malgré tout, que les précipités les plus petits se situent dans les joints où la précipitation est la plus dense : joints de faible désorientation, macles (012), (111) et (113). On remarque également que V, dans les joints quelconques d'axe $\langle 011 \rangle$, est en moyenne plus petit que dans les joints quelconques d'axe $\langle 001 \rangle$. Cette constatation est à rapprocher du fait que la densité N est, en moyenne, dans les joints quelconques d'axe $\langle 011 \rangle$, plus grande que dans ceux d'axe $\langle 001 \rangle$.

On serait donc tenté de supposer que la quantité de cuivre précipité dans les joints est indépendante de la désorientation, c'est-à-dire que le produit NV est constant. Cependant, la précision des mesures est insuffisante pour permettre de vérifier ou de rejeter cette hypothèse.

Une interprétation des variations de densité de précipitation avec la nature du joint, sera proposée prochainement, à partir des théories classiques de la germination, en utilisant les résultats du calcul de la structure atomique des joints de grains [[3], [4]].

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) J. Le Coze, C. Ranson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1120.
(2) J. Le Coze et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1225.
(3) G. Hasson, *Thèse*, Paris, 1972.
(4) G. Hasson, J.-Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi et C. Goux, *Surface Science*, 31, 1972, p. 115.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Étude par diffraction des rayons X à haute température de la formation de la phase β de l'alliage d'Heusler* Cu_2MnAl *à partir de ses constituants*. Note (*) de MM. **Jean-Marie Gras**, **Dominique Chevereau** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir déterminé, à la température ambiante, une nouvelle valeur du paramètre de la phase Cu_2MnAl ($a = 5{,}9615 \pm 0{,}0005$ Å), nous avons réalisé sa décomposition en Cu_3Mn_2Al, Cu_9Al_4 et Mn β. Nous montrons comment la diffraction des rayons X à haute température permet de suivre la synthèse de Cu_2MnAl à partir des constituants précédents.

La phase β de l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl présente deux transformations ordre-désordre $L\,2_1 \leftrightarrow B_2 \leftrightarrow A_2$ que nous avons localisées respectivement à 610 et 770°C ([1]). Ce résultat a été déduit d'expériences de dilatométrie et d'analyse thermique différentielles, effectuées sur un

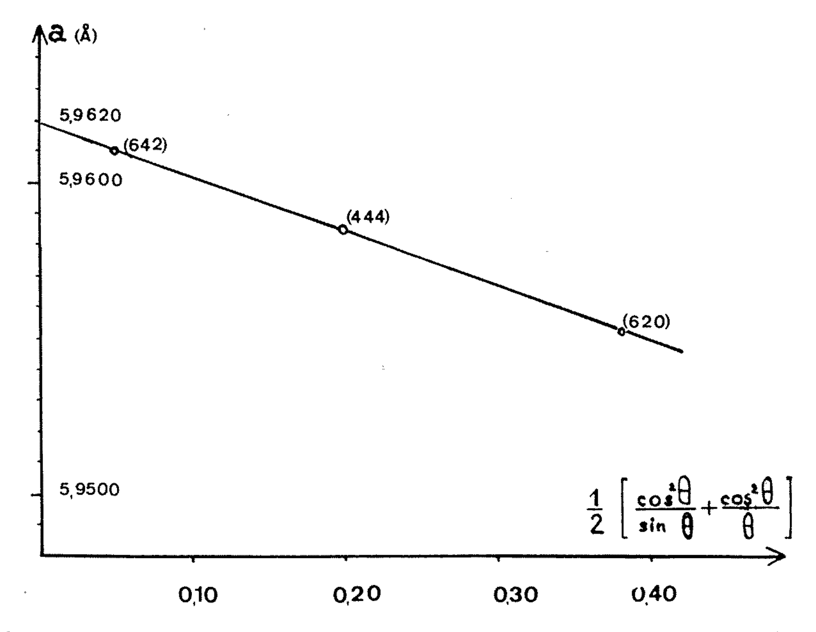


Fig. 1. — Détermination par extrapolation du paramètre de l'alliage $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$.

alliage trempé depuis 800°C. Cependant il apparaissait également des modifications liées à la décomposition de la phase β [([2]), ([3])]. Il était intéressant de préciser cette décomposition à l'aide des rayons X et inversement de suivre la synthèse de la phase Heusler en fonction de la température.

Les expériences ont été menées sur des poudres de 25 μm, obtenues à partir d'alliages de composition $Cu_2Mn_{1,00}Al_{1,01}$ et $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$, élaborés et dosés au laboratoire ([1]). L'alliage coulé est constitué de la phase β maintenue hors d'équilibre. Les diagrammes de Debye-Scherrer ont été réalisés à l'aide d'une chambre photographique de 114,6 mm de diamètre. L'extrapolation de la valeur du paramètre relatif aux raies fondamentales (620), (444), (642) en fonction de la quantité

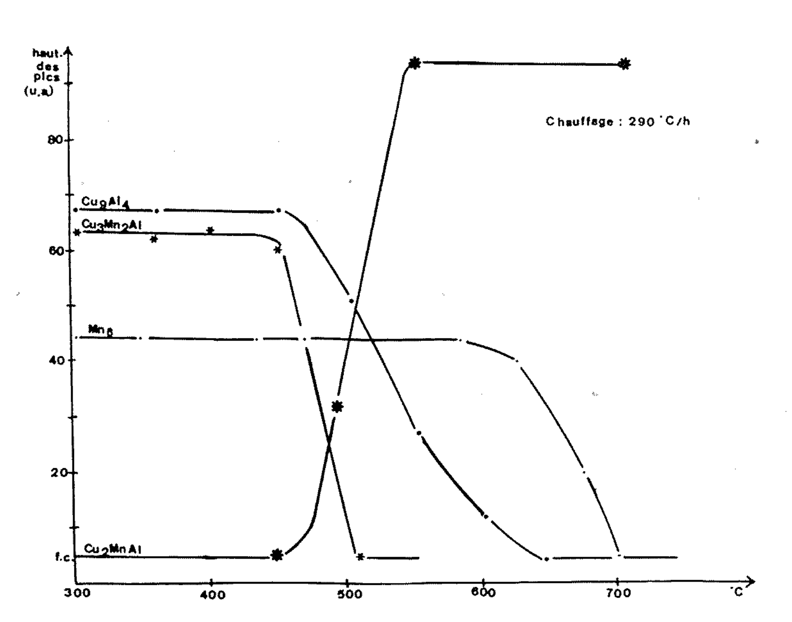


Fig. 2. — Synthèse par chauffage de $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$ à partir des phases de décomposition.

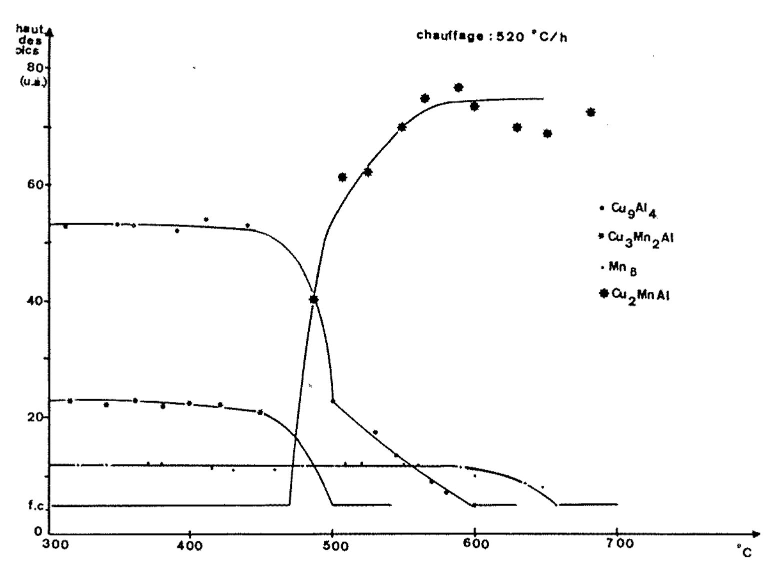
$1/2\ [(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)]$ proposée par Nilson et Riley conduit à une valeur : $a = (5{,}9615 \pm 0{,}0005)$ Å. Cette valeur moyenne, également obtenue, si l'extrapolation fait intervenir les raies (440) et (422), est supérieure à celle donnée par Bradley et Rogers ([4]) pour un alliage $Cu_2Mn_{0,59}Al_{1,045}$. La figure 1 illustre l'une des expériences.

La poudre a été décomposée par maintien pendant plusieurs jours à 300°C environ. Le spectre de diffraction X enregistré au diffractomètre ou sur film montre une décomposition complète de la phase β en phase γ (proche de la composition Cu_9Al_4), Cu_3Mn_2Al (phase de Laves) et en solution solide de manganèse β (Mn β). Ces phases étaient prévisibles d'après le diagramme d'équilibre [([2]), ([3])] mais il faut noter que Cu_3Mn_2Al n'est pas détecté dans nos conditions expérimentales si l'on étudie un alliage $Cu_2MnAl_{1,28}$ au lieu de $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$.

La mise en solution des phases précédentes a été suivie *in situ* par diffraction X lors d'un chauffage à 290°C/h. Les raies (322), (411) ou (330)

pour Cu_9Al_4, (311) pour Cu_3Mn_2Al et (221) pour Mn β, sont situées dans le domaine angulaire exploré, domaine ou peut également se manifester la raie fondamentale (220) de Cu_2MnAl.

Les résultats sont portés sur la figure 2. A la vitesse de chauffage considérée (290°C/h) la phase Cu_2MnAl commence à se former à 450°C, température à laquelle débute la disparition de Cu_9Al_4 et de Cu_3Mn_2Al. Ce dernier composé se dissout vers 510°C alors que Cu_9Al_4 n'apparaît plus au-delà de 650°C.



Apparition au chauffage de Cu_2MnAl à partir de ses phases de décomposition.

Fig. 3. — Synthèse de $Cu_2Mn_{1,00}Al_{1,01}$.

Il est remarquable que la raie (220) de Cu_2MnAl atteigne une intensité maximale à 510°C alors que l'intensité de la raie forte de Cu_9Al_4 n'a diminué que de 70 % environ et que celle de la raie (221) de Mn β n'a pas varié. De même dans l'alliage $Cu_2MnAl_{1,01}$, chauffé à 520°C/h, Cu_2MnAl apparaît à 460°C, alors que Cu_3Mn_2Al, Cu_9Al_4 et Mn β disparaissent respectivement à 460, 460-600 et 650-680°C (*fig.* 3). Ces faits devraient pouvoir donner des renseignements sur la nature des réactions qui interviennent.

Si maintenant on étudie le refroidissement depuis 800°C de la phase β ainsi formée, quelle que soit la composition de l'alliage, nous n'avons jamais mis en évidence la formation de Cu_3Mn_2Al alors que Mn β apparaît vers 700°C et Cu_9Al_4 entre 620 et 590°C pour l'alliage $CuMn_{0,93}Al_{0,98}$. La mise en évidence difficile de Cu_3Mn_2Al a déjà été signalée lors de recherches effectuées sur des échantillons massifs ([5]).

Nous poursuivons cette recherche dans le but de préciser mieux encore les étapes de formation ou de disparition de la phase β, en particulier en fonction de l'écart à la composition Cu_2MnAl.

Néanmoins cette étude préliminaire était indispensable pour l'application des rayons X à la recherche des phénomènes d'ordonnancement dans le domaine de stabilité de Cu_2MnAl, étude qui sera présentée dans une prochaine Note.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) J. P. Lisse et B. Dubois, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, 1971, p. 521.
(2) D. R. F. West et D. Lloyd Thomas, *J. Inst. Met.*, 85, 1956-1957, p. 97.
(3) W. Koster et T. Godecke, *Z. Metallk.*, 57, 1966, p. 889.
(4) A. J. Bradley et J. W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 340.
(5) J. P. Lisse, F. Navrot, M. Pernot et B. Dubois (à paraître dans *Mém. scient. Rev. Mét.*).

Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure des coefficients d'autodiffusion* D_{Sb*}^{SbIn} *et* D_{In*}^{SbIn} *dans l'alliage liquide* SbIn. *Étude de leurs variations avec la concentration.* Note (*) de Mme **Marta Rosen de Kurlat**, MM. **Claude Potard**, **Pierre Hicter** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures des coefficients d'autodiffusion D_{Sb*}^{SbIn} et D_{In*}^{SbIn} sont faites par la méthode du capillaire. Pour les compositions correspondant à l'eutectique ($x_{Sb} = 0,7$ at.) et au composé défini les valeurs de ces coffieients sont très voisines. La valeur du rapport des mobilités lorsque la concentration en antimoine tend vers zéro est calculée à l'aide de différents modèles et comparée aux résultats déduits de l'expérience.

Les mobilités de l'antimoine et de l'indium ainsi que leurs variations avec la composition ont été déterminées à la température de 818 K par la méthode du capillaire déjà décrite [1].

Les résultats obtenus pour différents alliages sont portés en colonne 2 et 3 du tableau I. En colonne 4 sont données les valeurs du rapport $D_{Sb*}^{SbIn}/D_{In*}^{SbIn}$.

Tableau I

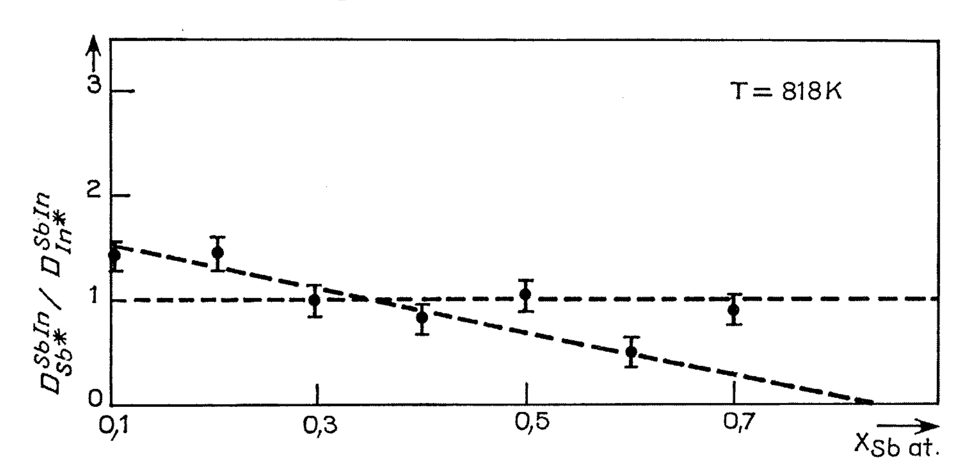
x_{Sb}	$D_{Sb*}^{SbIn} \times 10^{+5}$ (cm²/s)	$D_{In*}^{SbIn} \times 10^{+5}$ (cm²/s)	$D_{Sb*}^{SbIn}/D_{In*}^{SbIn}$
0,1....................	13,9	10,57	1,31
0,2....................	8,4	5,9	1,42
0,3....................	6,9	7,3	0,945
0,4....................	4,9	6,1	0,80
0,5....................	7,26	6,7	1,08
0,6....................	6,75	13,4	0,5
0,7....................	7,8	8,4	0,928

On peut remarquer que les mobilités atomiques présentent des variations comparables et en particulier des valeurs minimales qui correspondent à une composition commune : $x_{Sb} = 0,4$ at. Cette dernière est toutefois différente de la composition du composé défini pour laquelle un maximum de viscosité a été mis en évidence [2].

La figure montre d'autre part que deux valeurs du rapport des mobilités sont égales à l'unité, dans la limite de la précision expérimentale, pour deux compositions particulières de ces alliages ; la composition équi-

atomique égale à celle du composé défini solide et la composition correspondant à l'eutectique riche en antimoine ($x_{Sb} = 0,7$ at.). Un écart caractéristique apparaît entre ces deux valeurs et la droite représentant les variations de ce rapport (*fig.*).

Cette propriété d'équimobilité atomique peut être interprétée par la prépondérance des liaisons du type In-Sb pour la composition équiatomique ce qui suggère l'existence d'un « composé défini liquide ». Par contre l'état actuel de nos connaissances de la structure des eutectiques liquides ne nous permet pas d'interpréter ce phénomène pour la composition de l'eutectique InSb-Sb.



L'extrapolation linéaire du rapport des mobilités lorsque la concentration en antimoine tend vers zéro conduit à une valeur particulière égale au rapport du coefficient d'hétérodiffusion de l'antimoine dans l'indium au coefficient d'autodiffusion de l'indium :

$$b = \frac{D^{In}_{Sb*}}{D^{In}_{In*}} = 1,58.$$

La valeur de ce paramètre b peut être calculée à la température des expériences en faisant appel aux divers modèles d'interaction solvant-soluté applicables aux grandes dilutions : le modèle des fluctuations [3], celui des fluctuations critiques [4], la théorie des « trous » [5] et le potentiel « self consistent » de Hartree [6] ont été utilisés.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.

TABLEAU II

Soluté	Valence relative à In	b (exp.)	b (théorie fluc.)	b (théorie fluc. crit.)	b (théorie des « trous »)	b (« self consistent »)
Sb...........	2	1,58	0,85	1,46	1,78	2,64

On peut noter l'accord satisfaisant avec l'expérience obtenu à l'aide du modèle des fluctuations critiques. Les résultats expérimentaux permettent d'autre part de calculer le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ à l'aide de la relation de Darken :

$$\tilde{D} = (x_{Sb}\, D_{In*}^{SbIn} + x_{In}\, D_{Sb*}^{SbIn})\,\alpha \qquad \text{où} \quad \alpha = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Sb}}{\partial \ln x_{Sb}}\right).$$

Dans cette relation α est le facteur thermodynamique et γ_{Sb} le coefficient d'activité de l'antimoine dans les alliages SbIn ([7]). Le tableau III présente les valeurs du coefficient d'interdiffusion calculées pour différentes compositions.

TABLEAU III

x_{Sb}	$\alpha = 1 + \partial \ln \gamma_{Sb} / \partial \ln x_{Sb}$	$\tilde{D}_{SbIn} \times 10^{+4}$ (cm^2/s)
0,1	1,37	1,85
0,2	1,65	1,29
0,3	2,0	1,404
0,4	2,17	1,16
0,5	2,31	1,61
0,6	1,96	2,11
0,7	1,34	1,096

On peut constater que les variations de ce coefficient dépendent principalement de celles du coefficient d'autodiffusion.

Les valeurs du coefficient d'interdiffusion suivent la loi parabolique suivante obtenue après ajustement par la méthode des moindres carrés :

$$\tilde{D} \times 10^4 = 1,247\, x_{Sb}^2 - 1,146\, x_{Sb} + 1,712.$$

Des mesures récentes effectuées par Belachenko ([8]) présentent un écart systématique important avec les résultats de notre estimation : cependant, les variations observées restent semblables aux nôtres et en particulier la position du minimum correspond dans les deux cas à la composition commune voisine de $x_{Sb} = 0,45$ at.

Il faut souligner que l'imprécision relative de nos résultats provient essentiellement de celle affectant le facteur thermodynamique de ce système.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

([1]) C. POTARD, A. TEILLIER et P. DESRÉ, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1473.
([2]) V. GLAZOV, N. CHIZHEVSKAYA et N. GLAGOLOVA, *Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1969.
([3]) V. LEAK et R. SWALIN, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 471.
([4]) R. SWALIN, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 736.

([5]) H. EYRING et MU SHIK JHON, *Significant Liquid Structures*, John Wiley, 1969, p. 85.
([6]) A. BLANDIN et J. DEPLANTE, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 609.
([7]) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Thermodynamique Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley, 1963, p. 810.
([8]) D. BELACHENKO et coll., *Fysika Metallob y Metallobedne*, B, 4, 1971, p. 791.

M. R. de K. et Cl. P. :
Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Département de Métallurgie,
B. P. n° 85,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex;*

P. H. et P. D. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
38041 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination spectrophotométrique des constantes d'acidité de quelques acides o-thymotiques substitués.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Pislot** et **Serge Combet**, transmise par M. Georges Champetier.

Les pKa de huit acides *o*-thymotiques substitués en 6- sont déterminés en solution hydroalcoolique à partir de mesures spectrophotométriques dans l'ultraviolet exploitées numériquement selon une modification de la méthode d'Ernst et Menashi.

Parmi les méthodes de détermination spectrophotométrique ([1]) de constantes de dissociation d'acides, celle développée, et utilisée pour quelques acides salicyliques substitués, par Ernst et Menashi ([2]) s'applique bien aux diacides de constantes suffisamment éloignées. Nous avons étudié quelques acides orthothymotiques ([3]), substitués en 6-, par cette méthode à laquelle nous apportons certaines améliorations de mise en œuvre.

Soit h la concentration en ions H^+. Les coefficients d'activité des espèces AH^-, A^{2-} d'un diacide AH_2 étant γ_1, γ_2 les constantes de dissociation s'écriront :

$$(1)\qquad K_1 = h\gamma_1^2\frac{(AH^-)}{(AH_2)} \qquad \text{et} \qquad K_2 = h\,\gamma_2\frac{(A^{2-})}{(AH^-)},$$

ε_0, ε_1, ε_2 étant les coefficients d'extinction molaire de AH_2, AH^-, A^{2-}, on a (pour 1 cm de trajet optique) :

$$2)\qquad D = \varepsilon_0\,(AH_2) + \varepsilon_1\,(AH^-) + \varepsilon_2\,(A^{2-}).$$

Après multiplication par C, concentration analytique en diacide, et en posant $D_i = \varepsilon_i\,C$, les relations (1) et (2) conduisent à

$$(3)\qquad h^2\gamma_1^2\gamma_2\,(D - D_0) + h\,\gamma_2\,K_1\,(D - D_1) + K_1\,K_2\,(D - D_2) = 0.$$

En considérant les deux conditions extrêmes $h^2 \gg K_1\,K_2$ et $h^2 \ll K_1\,K_2$ et en posant

$$K'_1 = \frac{K_1}{\gamma_1^2} \qquad \text{et} \qquad K'_2 = K_e\frac{\gamma_2}{K_2}\gamma^2 \qquad [\text{où } K_e = \gamma^2\,h\,(OH^-)],$$

on obtient respectivement :

$$(4)\qquad K'_1\,(D - D_1) + h\,(D - D_0) = 0 \qquad \text{pour } h \text{ voisin de } K_1,$$
$$(5)\qquad K'_2\,(D - D_1) + (OH^-)\,(D - D_2) = 0 \qquad \text{pour } h \text{ voisin de } K_2.$$

Les concentrations h et (OH^-) peuvent être calculées, respectivement, d'après les concentrations analytiques ajoutées **a** de $HClO_4$ (solutions « acides ») et **b** de NaOH (solutions « basiques »). Les équations (4) et (5)

deviennent

$$(6)\qquad F_1 \equiv K'_1 (D - D_1) + \left\{ \mathbf{a} - \frac{D - D_0}{D_0 - D_1} C \right\} (D - D_0) = 0,$$

$$(7)\qquad F_2 \equiv K'_2 (D - D_1) + \left\{ \mathbf{b} - \frac{D - D_1}{D_1 - D_2} C \right\} (D - D_2) = 0.$$

Les mesures de densités optiques ont été effectuées à 25,0 $\pm$ 0,1°C avec un spectrophotomètre « Cary » 14. Pour des raisons de solubilité le solvant utilisé est une solution aqueuse d'éthanol à 1 % en volume; la force ionique est fixée à la valeur 0,1 par du perchlorate de sodium. La méthode d'exploitation nécessitant la connaissance des erreurs probables sur les variables expérimentales, un soin particulier a été porté à la préparation des solutions soit par pesée, par exemple pour l'acide perchlorique servant à préparer les solutions « acides » ([4]), soit par volumétrie lors de la confection des solutions « basiques » par addition de soude. De même l'échelle de densité optique a été étalonnée par des solutions alcalines de chromate de potassium [([5]) : procédé A_2]. Les résultats donnés ont été obtenus avec des solutions dont la stabilité dans le temps a été vérifiée.

Comparée à celle d'Ernst et Menashi ([2]), notre méthode d'exploitation se caractérise par l'ajustement simultané [avec pondération adéquate ([6])] dans F_1 de K'_1, D_0, D_1 ou dans F_2 de K'_2, D_1, D_2 dont il suffit de disposer d'estimations initiales approchées. On évite ainsi la linéarisation graphique de (4) et (5) et, d'autre part, la propagation gênante de certaines erreurs. A titre de vérification nos résultats concernant les pKa de l'acide salicylique (3,00 $\pm$ 0,01 et 13,65 $\pm$ 0,06) sont compatibles avec ceux publiés ([2]).

Nous avons été amenés à mesurer D_0 en milieu $HClO_4 \sim 0,1$ M et à l'ajuster car il est risqué de se contenter de sa détermination expérimentale en milieu très acide ([2]) : elle peut être faussée par l'apparition d'une 3e forme absorbante (exemple : dérivé $X = -CH_2OEt$ de l'acide thymotique) et, d'autre part, c'est une mesure isolée et non une valeur moyenne compatible avec l'ensemble des spectres des solutions étudiées. Une erreur sur D_0 se propage sur tous les paramètres dans la méthode originale.

Il n'est pas nécessaire de déterminer avec précision D_1 en milieu « acide » dans le but de l'utiliser tel que lors de l'étude de la deuxième dissociation (milieu « basique ») mais on peut, avant ajustement, l'apprécier expérimentalement de deux façons :

a. En milieu « acide » les spectres des espèces combinées AH_2, AH^- passent par un point isosbestique (parfois deux) à une longueur d'onde λ_1 où $(D)_{\lambda_1} = (D_0)_{\lambda_1} = (D_1)_{\lambda_1}$ est utilisable pour exploiter les données du domaine « basique ». De même, on peut utiliser, pour étudier la première dissociation, l'existence d'un point isosbestique à λ_2 en milieu « basique » (exemple : tableau, ligne 5).

TABLEAU

Coefficients d'extinction molaire et constantes d'acidité d'acides ortho-thymotiques substitués en 6

Substituant —X	C.10[4] (moles/l)	Milieu « acide » λ (Å)	$\varepsilon_0 \pm \Delta\varepsilon_0$ (l.mole^{-1}.cm^{-1})	$\varepsilon_1 \pm \Delta\varepsilon_1$ (l.mole^{-1}.cm^{-1})	$pK_1 \pm \Delta pK_1$
—H	0,8535	3 260	2 316 ± 16	1 075 ± 25	3,19 ± 0,05
—Br	0,8818	3 050	1 076 ± 14	1 779 ± 15	2,93 ± 0,05
—CH_3	0,9996	3 300	1 240 ± 23	902 ± 23	3,23 ± 0,06
—CH_2OCH_3	1,027	3 035	1 207 ± 13	2 006 ± 18	3,15 ± 0,05
	1,747	*3090* (B)	1 253 ± 16	1 870 ± 19	3,14 ± 0,06
	1,027	2 965	1 179 ± 9	1 880 ± 12	3,15 ± 0,04
—CH_2Cl	1,683	3 000	1 170 ± 20	1 940 ± 22	3,15 ± 0,06
	1,007	*3 085* (B)	1 256 ± 10	1 844 ± 14	3,12 ± 0,05
—$CH_2OCH_2CH_3$	1,743	3 260	980 ± 9	695 ± 8	3,17 ± 0,05
—NO_2	1,002	*3 690* (B)	1 994 ± 32	3 374 ± 45	2,72 ± 0,08
—CHO	0,4013	*3 185* (B)	3 704 ± 76	6 100 ± 98	2,93 ± 0,08

Substituant —X	Milieu « basique » λ (Å)	$\varepsilon_1 \pm \Delta\varepsilon_1$ (l.mole^{-1}.cm^{-1})	$\varepsilon_2 \pm \Delta\varepsilon_2$ (l.mole^{-1}.cm^{-1})	$pK_2 \pm \Delta pK_2$
—H	3 260	1 038 ± 27	150 ± 12	12,47 ± 0,06
—Br	3 270	1 071 ± 37	432 ± 21	11,62 ± 0,10
—CH_3	3 300	877 ± 24	338 ± 19	12,07 ± 0,08
—CH_2OCH_3	3 035	2 012 ± 26	3 410 ± 32	11,83 ± 0,07
	3 185 (A)	1 345 ± 21	468 ± 11	11,79 ± 0,06
	3 260	717 ± 10	140 ± 7	11,81 ± 0,06
—CH_2Cl	3 000	1 963 ± 35	3 917 ± 46	11,81 ± 0,07
	3 190 (A)	1 345 ± 29	407 ± 26	11,78 ± 0,09
—$CH_2OCH_2CH_3$	3 260	688 ± 15	140 ± 8	11,91 ± 0,09
—NO_2	–	–	–	–
—CHO	–	–	–	–

Solvant : eau-alcool (1 %). Température : 25,0°C.
Les longueurs d'ondes notées en italiques sont celles de points isosbestiques respectivement en milieu « acide » (A) et « basique » (B). Les 2 parties du tableau correspondent ligne à ligne.

b. D_1 peut être mesuré (à λ quelconque) en solution « neutre » où AH^- est pratiquement seul du fait d'une première acidité moyennement forte ($pK_1 \sim 3$) et de concentrations analytiques faibles ou, mieux, en solution légèrement alcaline ($C < \mathbf{b} < 2\,C$) dont le spectre, en passant par les deux points isosbestiques à λ_1 et λ_2, permet de contrôler la présence exclusive de AH^-. On peut donc étudier les deux dissociations à des λ différentes ce qui peut être très favorable (choix d'un maximum, etc.). Toutefois travailler à une même λ, comme le préconisent Ernst et Menashi, a un aspect positif : les déterminations indépendantes ainsi obtenues pour un même D_1 fournissent, en se recoupant ou non, un moyen de vérifi-

cation partielle de l'ensemble d'une manipulation (*voir* tableau, lignes 4, 7, ...).

Les K_2, à l'image de celui de l'acide salicylique, étant, *a priori*, trop petits pour espérer apprécier D_2 expérimentalement, on procède comme suit : après avoir estimé D_1 à la longueur d'onde choisie, on utilise deux solutions « basiques » dont les densités optiques D_α, D_β et les concentrations analytiques en soude $\mathbf{b}_\alpha$, b_β donnent, à partir de (5), un système d'équations à deux inconnues D_2 et K'_2 qu'on peut écrire :

(8) $$K'_2 = \frac{D_\alpha - D_\beta}{B - A},$$

(9) $$D_2 = D_\alpha + K'_2 \frac{D_\alpha - D_1}{(OH^-)_\alpha},$$

avec

$$A = \frac{D_\alpha - D_1}{(OH^-)_\alpha} \quad \text{et} \quad B = \frac{D_\beta - D_1}{(OH^-)_\beta}.$$

En accord avec (5) et (7) on a $(OH^-)_i = \mathbf{b}_i - [(D_i - D_1)/(D_2 - D_1)]\, C$ avec $i = \alpha$ ou β. Un calcul rapide procédant par approximations successives à partir des valeurs initiales $(OH^-)_i = \mathbf{b}_i$ fournit, pour K'_2 et D_2, des estimations suffisantes à la conduite de l'ajustement simultané de D_1, D_2, K'_2.

Lors du passage de K'_1 à pK_1 et de K'_2 à pK_2 on a adopté (8) :

$$K_e = 1{,}008.10^{-14}$$

et on a calculé les coefficients d'activité par la relation de Davies (7) : $-\log \gamma = 0{,}5\, Z_i^2 \left[\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) - 0{,}3\,\mu\right]$.

Le tableau donne les résultats principaux obtenus avec les dérivés étudiés, les calculs étant faits à l'aide d'un programme établi spécialement (adapté à « I. B. M. » 1130). Signalons que, pour les dérivés $X = -NO_2$ et $X = -CHO$, l'étude complète nécessiterait l'emploi de solutions tampons.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) E. J. KING, *Acid-base equilibria* (*Int. Ency. phys. Chem. chem. Phys.*, XV, 4, éd. Robinson, New York, Pergamon Press Inc., 1965, p. 90-115.

(2) Z. L. ERNST et J. MENASHI, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 230.

(3) Produits préparés par le laboratoire de Synthèse organique A, Professeur Bertrand, Marseille.

(4) A. F. MARKHAM, *J. amer. chem. Soc.*, 63, 1941, p. 874.

(5) G. W. HAUPT, *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, 48, 1952, p. 414.

(6) W. E. DEMING, *Statistical adjustement of data*, New-York, Dover Pub. Inc., New York, 1964; W. E. WENTWORTH, *J. chem. Educ.*, 42, 1965, p. 96.

(7) DAVIES, *Ion association*, London, Butterworths, 1962, p. 41.

(8) HARNED et ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 973 citée dans (2).

Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux formes orthorhombiques de* Fe_2WO_6.

Note (*) de Mme **Colette Parant**, MM. **Jean-Claude Bernier** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux formes orthorhombiques du composé Fe_2WO_6 sont mises en évidence, les paramètres cristallins et l'indexation sont donnés. Le passage de la forme haute température à la forme columbite de basse température s'exprime par les relations simples : $a' = a$, $b' = 3\,b$, $c' = 2\,c$.

De nombreux oxydes de formule AB_2O_6 cristallisent dans des systèmes proches ou dérivés du type rutile. Les meilleurs exemples sont fournis par les antimoniates et les tantalates des métaux bivalents : $Me^{II}Sb_2O_6$ (1) et $Me^{II}Ta_2O_6$ (2) de type trirutile. Cependant, pour certains composés de même formule globale, si la structure dérive toujours d'un motif initial AO_2, elle appartient au système orthorhombique de type columbite (3) de groupe d'espace P_{bcn}. Il en est ainsi pour Fe_2WO_6 (4); Bayer (5) avait toutefois signalé que ce composé présentait une évolution structurale qu'il interprétait comme la formation d'une surstructure de la phase columbite. C'est afin de confirmer cette hypothèse et de préciser les structures possibles de Fe_2WO_6 que nous avons entrepris ce travail.

La préparation de Fe_2WO_6 s'effectue à l'airpardiffusion à l'état solide à partir de l'oxyde WO_3 (« Schuchardt » 99,9), séché à 300°C pendant 24 h et de l'oxyde Fe_2O_3 obtenu par décomposition thermique de l'oxalate ferreux.

Les mélanges équimoléculaires $WO_3 + Fe_2O_3$ subissent les traitements thermiques suivants qui conduisent aux deux « formes » de Fe_2WO_6.

Forme I : Recuit de 48 h à 800°C et deux recuits de 24 h à 800°C.

Forme II : Recuit de 48 h à 900°C et deux recuits de 24 h à 950°C.

Les recuits sont entrecoupés de broyages soignés, et contrôlés par pesées intermédiaires et radiocristallographie.

L'examen des diagrammes X montre que la phase (II) présente des raies supplémentaires par rapport à la phase (I). Cependant, dans les deux cas, toutes les raies s'indexent dans un système orthorhombique. L'indexation et les affinements de paramètres ont été réalisés par programme de calcul sur « IBM » 360 (6). Ces programmes permettent, connaissant les distances interréticulaires, les valeurs approchées des paramètres et l'incertitude sur les mesures, d'obtenir l'indexation complète des diagrammes de diffraction X et les meilleures valeurs des paramètres *a*, *b* et *c*, satisfaisant à la relation quadratique caractéristique de la structure. Toutes les raies mesurables ont été prises en considération; soit 34 pour la phase I (isomorphe de la columbite) et 68 pour la phase II (dite de haute tempé-

TABLEAU I

Fe_2WO_6 columbite			Fe_2WO_6 « Surstructure »		
h k l	$(1/d^2)_{obs}$	$(1/d^2)_{calc}$	*h k l*	$(1/d^2)_{obs}$	$(1/d^2)_{calc}$
3 1 0	0,079 68	0,079 68	1 0 2	0,046 31	0,045 62
3 1 1	0,120 41	0,120 18	1 1 2	0,049 78	0,049 17
0 2 0	0,128 37	0,127 92	3 1 0	0,051 77	0,051 09
0 0 2	0,162 03	0,162 00	3 3 0	0,079 75	0,079 45
0 2 1	0,168 78	0,168 42	3 1 2	0,091 75	0,091 42
6 0 0	0,190 89	0,190 80	2 5 1	0,120 05	0,119 86
3 0 2	0,209 80	0,209 70	0 6 0	0,127 59	0,127 66
3 2 1	0,216 27	0,216 12	3 5 0	0,136 39	0,131 92
3 1 2	0,241 97	0,241 68	0 0 4	0,161 20	0,161 35
0 2 2	0,289 83	0,289 92	0 6 2	0,167 92	0,167 99
6 2 0	0,319 01	0,318 72	3 5 2	0,176 64	0,176 53
3 3 0	0,335 63	0,335 51	6 0 0	0,189 98	0,190 16
6 0 2	0,353 00	0,352 80	3 0 4	0,208 73	0,208 89
6 2 1	0,359 17	0,359 22	3 1 4	0,212 30	0,212 44
3 1 3	0,444 40	0,444 18	3 6 2	0,215 43	0,215 54
0 2 3	0,492 46	0,492 42	0 6 3	0,218 34	0,218 42
3 3 2	0,497 12	0,497 51	3 3 4	0,240 81	0,240 81
8 0 2	0,500 79	0,501 20	6 2 2	0,244 54	0,244 69
0 4 1	0,552 04	0,552 16	3 7 2	0,261 75	0,261 63
9 1 2	0,623 43	0,623 28	6 5 1	0,288 71	0,288 89

rature). Le tableau I regroupe l'indexation et les valeurs calculées et mesurées des $1/d^2$ pour les 20 premières raies. Les valeurs paramétriques sont données au tableau II.

TABLEAU II

Phase (I)	*Phase* (II)
$a = 13,736 \pm 0,004$ Å	$a' = 13,749 \pm 0,004$ Å
$b = 5,592 \pm 0,002$ Å	$b' = 16,793 \pm 0,004$ Å
$c = 4,969 \pm 0,002$ Å	$c' = 9,958 \pm 0,003$ Å

Ces valeurs montrent que $a' \# a$, $b' \# 3\,b$ et $c' \# 2\,c$. La matrice de transformation qui lie les indices $h\,k\,l$ de la phase columbite et $h'\,k'\,l'$ de la phase II est telle que

$$\begin{vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix}.$$

La phase II qui peut être considérée comme une phase « surstructure » peut être obtenue à partir de la phase I (columbite) par chauffage à 900°C, dès 850°C commencent à apparaître les raies supplémentaires. La transformation paraît irréversible car il n'est pas possible de revenir à la phase columbite par recuits même prolongés à une température inférieure ou proche de 800°C.

Les deux phases sont paramagnétiques, du moins jusque 77 K. Pour la phase columbite, la courbe $\chi^{-1} = f(\mathrm{T})$ est bien décrite par la formule

$\chi^{-1} = (T + 500)/8{,}80$ entre 500 et 950 K. Au-dessous de 500 K semble apparaître une transition qui pourrait être de type ferromagnétique parasite. La constante de Curie C = 8,80 correspond bien à la constante de deux fers Fe^{III} en ne comptant que la seule contribution de spin : ($C_{Fe^{III}} = 4{,}375$). Pour la phase de haute température, la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ est presque linéaire entre 77 et 1200 K. L'équation $1/\chi = (T + 400)/7{,}86$ décrit la variation de la susceptibilité. Entre 400 et 300 K apparaît une faible anomalie. Il faut noter, pour ce dernier composé, les valeurs plus faibles, du moment magnétique moyen du fer et de la température de Curie paramagnétique. Ce fait montre que les deux phases sont différentes non seulement du point de vue structural, mais aussi par leurs propriétés magnétiques, c'est-à-dire par la nature des liaisons chimiques et des interactions. Seule cependant, une étude radiocristallographique complète, menée si possible sur monocristaux, pourrait préciser les distances Fe—Fe et W—W dans les deux phases, et renseigner sur les possibilités d'interactions directes entre ions de même nature; ces interactions sont possibles dans la structure columbite alors qu'elles ne le sont pas dans la structure trirutile [(7), (8)]. Peut-être pourra-t-on préciser le rôle de ce type d'interactions dans le mécanisme de passage columbite → rutile. Il est en effet possible que cette phase « surstructure » ne soit qu'une étape dans une éventuelle transformation columbite → rutile de haute température par déplacements cationiques tels qu'ont pu l'envisager certains auteurs [(9), (10)].

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) A. Bystrom, B. Hok et B. Mason, *Arhiv. Min. Geol.*, 15 B, p. 4.
(2) J. C. Bernier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1166.
(3) G. Bayer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 495.
(4) L. Pauling et J. H. Sturdivant, *Z. Krist.*, 68, 1928, p. 239.
(5) G. Bayer, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39, n° 11, 1962.
(6) Programmes Index et AfPar. IBM. 360. CIRCE (Nogués, Parant et Bernier, Chimie minérale, Orsay).
(7) C. Parant, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 1972.
(8) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1191.
(9) S. Andersson et J. Galy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1969, p. 1065.
(10) J. Senegas et J. Galy, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 481.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris XI,
Bât. 420,
91400 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* MoO_3-WO_3. Note (*) de MM. **Daniel Gloeikler** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation à température modérée de solutions solides des dioxydes $Mo_{1-x}W_xO_2$ permet de préciser le système MoO_3-WO_3. Un domaine monophasé étendu de $Mo_{0,65}W_{0,35}O_3$ à $Mo_{0,15}W_{0,85}O_3$ existe sous deux formes allotropiques.

Le système MoO_3-WO_3 a fait l'objet de plusieurs études, mais leurs résultats sont peu concordants. Westman et Magneli ([1]) opérant à 700°C à partir de mélanges des trioxydes concluent à une faible miscibilité réciproque de l'ordre de 3 % en moles, détectée par mesures des variations de paramètres cristallins; ils estiment également que, entre ces deux solutions solides, les relations de phases sont complexes et ne se limitent pas au composé, signalé précédemment par Magneli ([2]), situé vers $MO_{0,5}W_{0,5}O_3$.

Semikina et Limovov ([3]) coprécipitent les trioxydes en milieu acide, le rapport Mo/W étant déterminé par la perte de masse provoquée par la sublimation de MoO_3. Ils annoncent de façon imprécise trois composés intermédiaires de composition variable :

— type I : 16 à 33,5 % Mo; formule : 3 WO_3, 1 MoO_3 ou 2 WO_3, 1 MoO_3;

— type II : 38,8 à 52 % Mo; formule : MoO_3, WO_3;

— type III : 56 à 72,5 % Mo; formule : WO_3, 3 MoO_3 ou WO_3, 2 MoO_3.

Enfin Knox ([4]) opérant par chauffage des trioxydes jusqu'à 1000°C, admet qu'on peut incorporer au moins 20 % en mole de MoO_3 dans WO_3.

Dans le cadre d'une étude du système Li_2O-MoO_3-WO_3 ([5]) il était déjà nécessaire de préciser le binaire formé par les trioxydes. Pour éviter toute sublimation de MoO_3, la température est maintenue ici dans l'intervalle 550-750°C; et afin d'obtenir une bonne homogénéité le produit de départ choisi est une solution solide des dioxydes : elle est oxydée à 550°C dans l'oxygène sec; plusieurs cycles d'oxydation et de réduction sont nécessaires pour atteindre des résultats reproductibles suivis par gravimétrie et par rayons X; enfin un traitement supplémentaire est constitué par un recuit dans l'oxygène à 750;C dans un tube d'or lui-même placé dans un tube de silice scellé.

Les résultats obtenus, avec examen des produits par les rayons X et l'analyse thermique différentielle, sont les suivants. Soit x le titre en WO_3 dans le mélange des trioxydes :

— $0 \leq x \leq 0,03$ solution solide dérivée de MoO_3, en accord avec Magneli;

— 0,35 $< x <$ 0,85 domaine monophasé caractérisé par un diagramme de rayons X original comportant de légères variations de distances réticulaires quand la composition varie (ces variations ne sont pas données ici, mais leur observation qualitative est certaine car quelques déplacements de raies affectent la largeur de certains doublets et se repèrent donc facilement). Deux formes allotropiques sont observées : α, basse température est jaune, β, haute température est jaune vert; leur température de transition est de l'ordre de 870°C, variable avec la composition (elle diminue quand x augmente). Le tableau ci-dessous donne le dépouillement des diagrammes de rayons X :

TABLEAU

$\alpha MO_{0,5}W_{0,5}O_3$				$\beta MO_{0,2}W_{0,8}O_3$			
d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
3,83	100	1,863	15	3,80	60	2,015	8
3,58	75	1,841	20	3,71	100	2,006	7
3,39	25	1,800	18	3,32	15	1,990	5
3,26	10	1,729	3	3,11	15	1,980	7
2,76	10	1,707	30	3,05	15	1,897	20
2,71	15	1,693	35	3,01	10	1,852	45
2,67	30	1,681	30	2,68	35	1,797	25
2,65	25	1,630	8	2,65	40	1,778	20
2,62	40	1,534	15	2,62	80	1,758	15
2,14	25	1,512	5	2,177	15	1,741	18
1,92	25	1,486	20	2,142	15	1,659	55
				2,060	5		

— 0,97 $\leq x \leq$ 1 solution solide dérivée de WO_3, en accord avec Magneli;

— enfin les domaines de compositions intermédiaires (0,03-0,35 et 0,85-0,97) sont simplement biphasés comportant des mélanges des phases limites.

Les résultats obtenus sont donc différents, en grande partie, de ceux des auteurs antérieurs. Il faut cependant noter deux points qui peuvent expliquer les différences entre les auteurs antérieurs :

— le composé III de Semikina et Limonov ressemble à la phase β, cependant que leur composé II contient les raies fortes de α et β;

— le phase β est métastable et coexiste souvent avec α, ce qui rend complexes les diagrammes de rayons X.

Il est vraisemblable que l'histoire thermique des produits joue un rôle de nature à faire apparaître et subsister des phases hors d'équilibre; cette remarque est générale, mais elle est particulièrement vraie ici car la volatilité de MoO_3 contraint à le manipuler à des températures relativement basses, là où WO_3, de son côté, se montre assez inerte.

D'autre part, l'obtention d'un domaine monophasé étendu entre les trioxydes de molybdène et de tungstène est à noter puisque, précédemment, peu de solutions solides avaient été obtenues entre oxydes de molybdène et de tungstène (sauf les dioxydes) ou certains de leurs dérivés, comme les bronzes [6]; il sera donc intéressant de connaître la structure détaillée des phases α et β.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) S. WESTMAN et A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, n° 2, 1958, p. 12.
(2) A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, 1949, p. 3.
(3) L. E. SEMIKINA et V. E. LIMONOV, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 7, 1958, p. 13.
(4) A. K. KNOX, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1967, p. 66.
(5) D. GLOEIKLER et C. GLEITZER, (à paraître).
(6) A. MAGNELI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 330.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude structurale et à la dégradation thermique de l'iodatochromate de potassium.* Note (*) de Mme **Assia Kebir** et M. **Pierre Vast**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs présentent les spectres infrarouge et Raman de $KCrIO_6$ et attribuent l'ensemble des fréquences mesurées. Par ailleurs, ils montrent que le complexe après fusion vers 260° se transforme de manière réversible à 285° en bichromate de potassium et anhydride iodique avant que ce dernier ne s'élimine en laissant $K_2Cr_2O_7$ comme résidu solide.

Dans le cadre d'une étude des composés comportant des groupements $IO_2^{+\delta}$ nous nous sommes intéressés aux iodatochromato complexes. En effet ceux-ci peuvent être considérés comme des oxosels résultant de la réaction entre CrO_3 et IO_3^-, et doivent pouvoir être donneurs de IO_2^+. Nous avons considéré tout d'abord le sel de potassium. En effet, à la suite de son étude par diffraction X de Löfgren, nous connaissons avec précision la structure de ce sel ([1]). L'anion comporte bien un pont oxygène entre les groupements IO_2 et CrO_3 et la distance entre cet oxygène et l'atome d'iode vaut 1,89 Å contre 1,74 et 1,78 Å pour les deux autres liaisons I — O. L'iodatochromate de potassium a par ailleurs l'avantage d'être facilement synthétisable [([1]) à ([4])]. Il précipite sous sa forme hydratée lorsqu'on évapore lentement une solution aqueuse d'acide iodique et de bichromate de potassium en quantité stœchiométrique. Un chauffage sous vide vers 130° donne le sel anhydre :

$$2\,HIO_3 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\,KCrIO_6 + H_2O. \quad \text{(I)}$$

L'étude de ce complexe en spectroscopie moléculaire n'ayant été abordé que par Dupuis ([4]), nous avons tout d'abord réalisé et interprété les spectres infrarouges et Raman de $KCrIO_6$ à l'état solide. Ceux-ci ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe infrarouge « P. E. 457 » et pour le Raman d'un spectrographe « Coderg PH.1 ». Nous reportons dans le tableau ci-joint les fréquences des spectres obtenus. Pour interpréter ces spectres nous avons repris la structure proposée par Löfgen ([1]). L'anion $CrIO_6^-$ ne possède pas d'éléments de symétrie; nous devons donc avoir 18 fréquences fondamentales toutes actives en infrarouge et en Raman. Nous avons décomposé cette structure en la considérant comme un assemblage d'un tétraèdre CrO_3-O et d'une pyramide IO_2-O en tenant compte que l'oxygéne du pont est beaucoup plus éloigné de l'iode et du chrome que les autres atomes d'oxygène. Ces deux groupements sont responsables respectivement de neuf et six bandes, les trois dernières attendues sont dues au pont oxygène. Les atomes d'oxygène étant disposés à des distances différentes,

soit de l'atome de chrome, soit de l'atome d'iode, les groupements $CrO_3—O$ et $IO_2—O$ ont généralement un groupe de symétrie C_1. A partir des données bibliographiques générales (5) et plus particulièrement celles concernant les halogénochromates (6) et le fluorure d'iodyle (10), nous proposons les attributions présentées sur le tableau ci-joint. Pour les fréquences du pont $CrO_3—O—IO_2$ qui forme un angle de 126° (1) nous nous sommes inspirés des valeurs proposées pour des ponts oxygène dans les composés suivants : $Cr_2O_7^{2-}$ (7), I_2O_5 (8), $S_2O_7^{2-}$ (9).

TABLEAU

Raman	Infra-rouge	Attribution CrO_3	Attribution IO_3	Attribution Pont	Raman	Infra-rouge	Attribution CrO_3	Attribution IO_3	Attribution Pont
–	1160 f				–	–			
969 m	950 } TF	ν_6 A′			506 m	495 m	ν_2 A′		
958 m	940 } TF	ν_8 A″			439 m	425 f		ν_3 A′	
914 TF	905 m	ν_1 A′			392 f	–	ν_3 A′		
840 F	835 F		ν_1 A′		383 m	–	ν_7 A′		
833 m	825 ép			ν_s	370 m	–	ν_9 A″		
–	780 ttf				286 bande f	–		ν_4 A′ / ν_6 A″	
–	760 tf				233 F	–	ν_4 A′		
750 F	740 } TF		ν_2 A′		225 m	–	ν_5 A″		
720 m	730 } TF		ν_5 A″		145 bande f	–			δ
700 m	700 } TF			ν_{as}	100 m	–			

Nous avons ensuite étudié la dégradation thermique du sel. En accord avec le travail de Dupuis (4) nous avons remarqué que le composé semblait stable jusqu'à 300°C puis, qu'au-delà de cette température, il se dégageait de l'oxygène et de l'iode, laissant à la fin un résidu s'identifiant au bichromate de potassium. Néanmoins l'enregistrement des courbes thermogravimétriques montre l'identité entre la décomposition de l'iodatochromate de potassium et de l'anhydre iodique. Il était concevable de considérer une décomposition préalable avant 300° de l'iodatochromate de potassium en bichromate et anhydride iodique, ce dernier se décomposant ensuite de manière habituelle entre 300 et 370°C en iode et en oxygène. L'étude en A. T. D. confirme cette hypothèse. En effet la courbe d'enregistrement montre trois pics endothermiques respectivement à 400, 350 et 285°C, ce dernier comportant un épaulement aux environs de 260°, température de fusion pâteuse du complexe. Le pic endothermique à 350° peut être attribué à la décomposition de I_2O_5 et celui à 400° à la fusion de $K_2Cr_2O_7$; reste celui à 285° qui peut s'expliquer par la transformation préalable de 2 $KCrIO_6$ en $K_2Cr_2O_7$ et I_2O_5. Néanmoins des échantillons de sels portés à 300°C donnent après refroidissement un spectre infrarouge qui en dehors de faibles raies attribuables aux bandes les plus intenses du

spectre du bichromate de potassium, s'identifie au spectre initial de $KCrIO_6$, les traces de bichromate ainsi détectées pouvant s'expliquer par une décomposition partielle du complexe, celle-ci laissant un résidu de bichromate.

Par contre les échantillons portés à la même température de 300°C pendant quelques minutes puis refroidis brutalement à l'azote liquide donnent des spectres infrarouges montrant une superposition des bandes correspondant à l'iodatochromate, au bichromate et à l'anhydride iodique, ce qui montre que l'iodatochromate de potassium se décompose dans un premier temps en bichromate de potassium et anhydride iodique avant que celui-ci ne se décompose à son tour.

(II) $$2\,KCrIO_6 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + I_2O_5$$
$$I_2O_5 \rightarrow I_2 + \frac{5}{2}O_2.$$

Pour vérifier ce résultat, nous avons mis au point une cellule à infrarouge permettant de faire les spectres du complexe broyé sec entre deux fenêtres en KBr, à des températures pouvant varier de la température ambiante à 300°C. Nous avons noté les phénomènes suivants : jusqu'à 200°C le spectre infrarouge varie peu; nous notons simplement l'élargissement de la plupart des bandes, phénomène normal avec l'élévation de la température. De 200 à 260°C, en dehors de l'élargissement des bandes déjà signalées, on remarque une diminution des intensités des bandes appartenant à $KCrIO_6$ en particulier à 835, 825 et 495 cm^{-1} tandis qu'apparaissent celles de $Cr_2O_7^{--}$, les raies intenses correspondant à I_2O_5 sont noyées dans celles données par le complexe, et ne peuvent de ce fait être détectées. De 260 à 290°C nous voyons disparaître totalement les bandes attribuables au complexe, le spectre à cette dernière température correspondant à la superposition des spectres de I_2O_5 et $K_2Cr_2O_7$, les raies redevenant fines. Si maintenant nous laissons refroidir lentement la cellule ne contenant plus que le mélange obtenu précédemment, nous voyons réapparaître et augmenter en intensité les bandes correspondant au complexe, tandis que celles du mélange I_2O_5-$K_2Cr_2O_7$ diminuent. Nous devons donc conclure à l'exactitude de la réaction (II); de plus, il apparaît que la réaction

(III) $$2\,KCrIO_6 \rightleftharpoons I_2O_5 + K_2Cr_2O_7$$

doit être considérée comme réversible.

Pour vérifier la réversibilité de cette réaction, nous avons broyé ensemble des quantités stœchiométriques de bichromate de potassium et d'anhydride iodique. Le mélange obtenu fond vers 220-230°C. Si on élève à cette température le mélange de poudre, puis qu'on le laisse refroidir, qu'on le rebroie, et qu'on le reporte à une température légèrement supérieure à la précédente,

ceci jusqu'à ce que l'on atteigne 270-280°C, nous obtenons finalement un produit donnant le même spectre infrarouge et le même diagramme de poudre aux rayons X et la même courbe en A. T. D. que l'iodatochromate de potassium. Ceci nous confirme la réversibilité de la réaction (III).

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) K. A. Wihelmi et P. Löfgren, *Acta. Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1413; P. Löfgren, *Ibid.*, 21, 1967, p. 2781.
(2) Berg, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 1515.
(3) Blomstrand, *J. Prakt. Chem.*, 40, 1889, p. 328.
(4) T. Dupuis, *Mikrochimica Acta*, 3, 1967, p. 461.
(5) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York, 1970.
(6) R. L. Carter et C. E. Bricker, *Spect. Chim. Acta*, 27 A, 1971, p. 825.
(7) Dang Vinh Luu, C. Clement et R. Lafont, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1822.
(8) C. Duval et J. Lecomte, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 523.
(9) P. Vast et M. Deporcq, *J. Chem. Phys.*, 1970, p. 1000.
(10) W. A. Carter et F. Aubke, *Inorg. Chem.* 10, 1971, p. 2296.

A. K. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Oran,
B. P. n° 16,
Oran-La Senia,
Algérie;

P. V. :
Laboratoire de Chimie minérale I. C 8,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille monoclinique de sulfates doubles de titane* IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$, M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Couchot**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates doubles de titane IV étudiés forment une famille de composés isotypes du sulfate ferrique anhydre (variété monoclinique).

La préparation et l'identification de sulfates doubles de titane IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$ ont fait l'objet de plusieurs travaux récents [(1) à (8)], mais aucune étude radiocristallographique n'a permis l'interprétation de leurs diffractogrammes.

Ces composés ont été préparés en mettant en œuvre un mode opératoire décrit antérieurement : ils précipitent en chauffant, dans l'acide sulfurique concentré, à 250°C environ, les deux sels simples pris dans un rapport équimoléculaire; ils sont obtenus en général sous forme de poudres très fines et ils doivent être soigneusement séchés sous vide à 250°C; hygroscopiques, il faut les conserver à l'abri de l'humidité. Certains sont colorés, sulfates doubles de manganèse ou de nickel (jaune), de cobalt (rouge orangé) et de fer (bleu-violet foncé et brillant), les autres sont blancs.

L'analyse chimique de ces composés confirme la formule $M^{II}Ti(SO_4)_3$, avec M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; par exemple, nous avons obtenu :

$CoTi(SO_4)_3$: calculé %, SO_4 72,95; Ti 12,13; Co 14,92; trouvé %, SO_4 73,0; Ti 12,0; Co 15,0.

Les diffractogrammes montrent que tous ces composés sont isotypes; ils sont très différents de ceux des sulfates doubles d'étain IV étudiés antérieurement (9). Ils ont pu être indexés par comparaison avec le diffrac-

Tableau I

(Z = 4)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å^3)
$MgTi(SO_4)_3$	$8,39_5$	$8,61_2$	$11,72_8$	90°19′	848
$MnTi(SO_4)_3$	$8,44_0$	$8,72_0$	$11,86_4$	90 46	873
$FeTi(SO_4)_3$	$8,34_4$	$8,62_6$	$11,75_2$	90 49	846
$CoTi(SO_4)_3$	$8,35_7$	$8,61_1$	$11,69_5$	90 26	842
$NiTi(SO_4)_3$	$8,25_6$	$8,54_0$	$11,59_2$	90 44	817
$ZnTi(SO_4)_3$	$8,33_3$	$8,57_9$	$11,69_6$	90 44	836
$CdTi(SO_4)_3$	$8,42_4$	$8,80_0$	$11,97_9$	91 41	888
$CuSn(SO_4)_3$	$8,34_3$	$8,60_7$	$11,65_0$	90 42	837
$Fe_2(SO_4)_3$	$8,29_6$	$8,51_5$	$11,60_0$	90 30	819
$V_2(SO_4)_3$	$8,29_3$	$8,54_1$	$11,63_4$	90 36	824
$In_2(SeO_4)_3$	$8,73_2$	$9,21_0$	$12,26_2$	91 38	985

TABLEAU II

ν (cm^{-1})

	ν_2				
$MgTi(SO_4)_3$	408 f		432 f	458 f	468 cpt
$MnTi(SO_4)_3$	410 f		442 f	458 mf	468 cpt
$FeTi(SO_4)_3$			432 f	460 f	472 tf
$CoTi(SO_4)_3$	425 f		435 f	458 f	468 f
$NiTi(SO_4)_3$	425 f		440 f	458 f	467 f
$ZnTi(SO_4)_3$	425 f		438 f	459 f	470 f
$CdTi(SO_4)_3$	403 f	423 tf	430 tf	461 f	470 cpt
$CuSn(SO_4)_3$			≃445 f		≃480 mf
$Fe_2(SO_4)_3$ (13)			440 mf	462 mf	470 mf
SO_4^{--} (Td)	ν_2 (E) = 451 (R)				

	ν_4								
$MgTi(SO_4)_3$	≃590 cpt	610 TF	632 tf			666 mf			690 cpt
$MnTi(SO_4)_3$	595 cpt	609 TF	635 mf		662 mf		672 mf		689 f
$FeTi(SO_4)_3$	599 cpt	608 TF				668 mf			682 cpt
$CoTi(SO_4)_3$	590 cpt	608 TF	633 f		663 mf		674 mf		692 f
$NiTi(SO_4)_3$	595 cpt	611 TF	632 mf		665 f			680 mf	
$ZnTi(SO_4)_3$	590 cpt	608 TF	638 mf			675 cpt			697 mf
$CdTi(SO_4)_3$	592 f	606 TF	632 mf			668 mf			689 mf
$CuSn(SO_4)_3$		610 TF							
$Fe_2(SO_4)_3$ (13)	593 f	608 f	630 TF	640 f				683 mf	
SO_4^{--} (Td)	ν_4 (F_2) = 613 (I, R)								

	ν_1 et ν_3						
$MgTi(SO_4)_3$	≃ 925 TF	≃ 1040 TF	≃ 1050 cpt	≃ 1116 f	≃ 1170 TF	≃ 1290 TF	≃ 1325 cpt
$MnTi(SO_4)_3$	≃ 940 TF	≃ 1030 TF	≃ 1050 cpt	≃ 1140 cpt	≃ 1160 TF	≃ 1265 TF	1310 mF
$FeTi(SO_4)_3$	≃ 920 TF	≃ 1040 TF	≃ 1080 TF		≃ 1140 TF	≃ 1260 TF	≃ 1310 cpt
$CoTi(SO_4)_3$	≃ 925 TF	≃ 1035 TF			≃ 1145 TF	≃ 1265 TF	≃ 1315 f
$NiTi(SO_4)_3$	≃ 935 TF	≃ 1030 TF			≃ 1150 TF	≃ 1265 TF	1320 mf
$ZnTi(SO_4)_3$	≃ 935 TF	≃ 1030 TF	≃ 1050 TF		≃ 1155 TF	≃ 1265 TF	≃ 1320 f
$CsTi(SO_4)_3$	≃ 925 TF	≃ 1018 TF	≃ 1040 cpt	≃ 1128 f	1150 TF	≃ 1255 TF	≃ 1305 mF
$CuSn(SO_4)_3$		≃ 1035 TF			1155 TF	≃ 1270 TF	
$Fe_2(SO_4)_3$ (13)					≃ 1130 TF	≃ 1240 mF	
SO_4^{--} (Td)	ν_1 (A_1) = 981 (R)				ν_3 (F_2) = 1104 (I, R)		

tf : très faible; f : faible; mF : moyemment forte; TF : très forte; ept : épaulement; I : visible en infrarouge; R : visible en Raman.

togramme du sulfate ferrique anhydre, forme monoclinique (groupe d'espace $C_{2h}^5 . P\,2_1/n$) décrit par Kokkoros ([10]).

Le tableau I rassemble les valeurs des paramètres des mailles obtenues après affinement. Nous y avons également fait figurer les paramètres des autres composés connus de même type, $Fe_2(SO_4)_3$ ([10]), $V_2(SO_4)_3$ ([11]), $In_2(SeO_4)_3$ ([12]) ainsi que ceux de $CuSn(SO_4)_3$. Des mesures de densité dans le toluène conduisent à envisager la présence de quatre groupements formulaires par maille monoclinique.

Les spectres d'absorption infrarouge des sulfates doubles de titane IV ont été enregistrés dans le domaine où se situent les bandes de vibration de l'ion sulfate, entre 400 et 1300 cm^{-1}. L'isotypie envisagée précédemment paraît être confirmée par l'allure semblable de leurs spectres : les positions et les intensités des bandes d'absorption varient peu par remplacement d'un cation divalent par un autre (tableau II).

En conclusion, les sulfates doubles de titane IV $M^{II}M^{IV}(SO_4)_3$ que nous avons étudiés jusqu'ici, appartiennent tous à l'un des deux types cristallins, rhomboédriques ou monocliniques, correspondant aux deux formes que peuvent présenter les sulfates anhydres des métaux trivalents de la famille du sulfate ferrique.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

([1]) S. M. Mehta et S. R. Patel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 224.
([2]) S. Z. Haider et N. Begum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, p. 365.
([3]) V. Damudaron et V. E. Neurgaoukar, *J. Sci. Ind. Res.*, India, 19 B, 1961, p. 365.
([4]) Ya. G. Goroshshenko et E. K. Sikorskaya, *Zhur. néorg. Khim.*, 11, 1966, p. 1591.
([5]) J. Beukenkamp et K. D. Herrington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1966, p. 1591.
([6]) M. L. Reynolds, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2993.
([7]) Z. Jerman, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, 1967, p. 260.
([8]) T. C. Gibb, N. N. Greenwood, A. Tetlow et V. Twist, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2955.
([9]) R. Perret et P. Couchot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 85.
([10]) P. A. Kokkoros, *Mineral Petrogr. Mitt. (Tschermaks) Osterr*, 10, 1965, p. 45.
([11]) R. Perret, A. Thrierr-Sorel et J. P. Larpin, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 558.
([12]) R. Perret, A. Thrierr-Sorel et P. Couchot, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).
([13]) Échantillon de $Fe_2(SO_4)_3$ monoclinique fourni par M. le Professeur Tudo.

R. P. : *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon;*
P. C. : *Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stéréochimie de cétones aziridiniques* [1]. Note (*) de MM. Henri Handel, Paul Baret et Jean-Louis Pierre, présentée par M. Georges Champetier.

La stéréochimie de cétones aziridiniques est étudiée en résonance magnétique nucléaire. La configuration à l'azote et la conformation sont précisées.

Ce travail fait suite à une étude stéréochimique des esters aziridiniques [3]. Il est destiné à étayer l'interprétation du cours stérique de la réduction des cétones aziridiniques [2]. Nous avons examiné les composés suivants :

A. Configurations. — La relation *cis* ou *trans* du groupement acétyle et du substituant éventuel du carbone en β sur le cycle est facilement établie au moyen du couplage vicinal $J_{H_\alpha H_\beta}$ (2 *c* : J = 7,2 Hz; 2 *t* : J = 2,8Hz 3 *c* : J = 7,7 Hz; 3 *t* : J = 2,8 Hz), critère sûr de la configuration du produit à ce niveau [3].

L'azote pyramidal est susceptible de « s'inverser » selon le schéma

Les spectres des cétones **1**, **2** *c* et **3** *c* ne sont pas modifiés de — 60 à + 60°C dans $CDCl_3$. Cette observation, rapprochée des résultats décrits pour les esters [3], indique que l'azote ne s'inverse pas, mais qu'une configuration est bloquée, sans nul doute A_i qui est beaucoup moins contrainte

(ce qui est corroboré par la valeur du déplacement chimique de H_α, nettement plus faible que lorsque ce dernier est *cis* par rapport au doublet).

Une seule configuration est également mise en évidence pour **3** *t* : le déblindage observé pour H_α indique que ce proton est « côté doublet »; l'examen des interactions intramoléculaires indique également pour **3** *t* que la configuration B_i est privilégiée, ce qui sera confirmé par l'étude de l'effet ASIS.

Le spectre de **2** *t* varie largement avec la température : à — 50°C, deux produits sont mis en évidence, correspondant aux deux invertomères de l'azote : deux doublets sont observés pour le groupe C—Me dont le rapport des intensités est de l'ordre de 6 (avec $\Delta\nu = 14$ Hz); le pic C—Me du produit majoritaire est à champ le plus faible ce qui correspond au côté du doublet, et le pic N—Me du produit majoritaire est également à champ le plus faible, donc correspondant au N—Me côté acétyle confirmant ainsi que la configuration majoritaire est B_i. De — 50 à + 20°C on est toujours dans des conditions d'échange lent : B_i est thermodynamiquement favorisé et on obtient : $\Delta H^0 = 1{,}36$ kcal.mole^{-1}, $\Delta S^0 = 2{,}5$ u. e., pour l'équilibre $A_i \rightleftharpoons B_i$. La coalescence intervient à 30°C où l'on détermine : $k_c = 31$ s^{-1}; $\Delta G_c^{\neq} = 15{,}5$ kcal.mole^{-1}. A 50°C, l'équilibre est rapide. Des résultats comparables avaient été décrits pour l'ester éthylique analogue. Dans le cas de **4**, il y a équilibre rapide entre A_i et B_i, de — 90°C (dans l'acétone) à + 70°C (dans CCl_4). La température de coalescence est inférieure à — 90°C. Le spectre ne rend donc compte que d'une seule configuration, et nous avons conclu à l'équilibre rapide en comparant les résultats obtenus pour 4, 4_E et 4_N :

4_E (dans CS_2) :

$T_c = -58$°C; $\Delta\nu_{C-Me} = 26$ Hz; $k_c = 57{,}7$ s^{-1}; $\Delta G_c^{\neq} = 10{,}7$ kcal.mole^{-1};

4_N (dans l'acétone d_6) :

$T_c = -53$°C; $\Delta\nu_{C-Me} = 38$ Hz; $k_c = 84{,}4$ s^{-1}; $\Delta G_c^{\neq} = 10{,}8$ kcal.mole^{-1}.

Hormis le cas de **4**, la configuration relative des cétones étudiées est donc entièrement caractérisée.

B. Effet de solvant ASIS et conformation du groupement carbonyle. — La stéréochimie de composés carbonylés peut être abordée par examen de l'effet de solvant du benzène [$\Delta = \delta\,(CCl_4) - \delta\,(C_6D_6)$] en utilisant la règle de Connolly et Mac Crindle [4]. C'est un effet de solvant corrigé Δ_{corr} qui doit être utilisé [définition, discussion et termes de référence sont développés dans [3]]. Nos résultats en hertz, sont consignés dans le tableau, obtenus à 25°C sauf pour **2** *t* pour lequel les spectres ont été étudiés à 10°C.

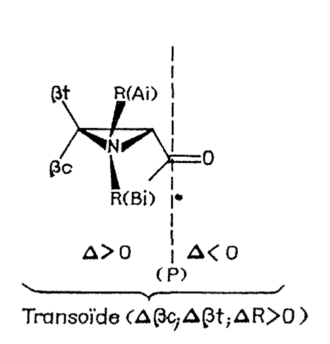
TABLEAU

Effets ASIS

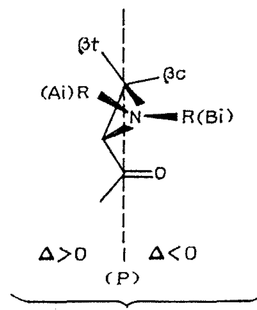
Composé	$\Delta H_{\beta c}$	Δ_{corr} ($H_{\beta c}$)	$\Delta H_{\beta t}$	Δ_{corr} ($H_{\beta t}$)	ΔN—R	Δ_{corr} (N—R)
1.......	+29,4	+29,4	+21	+13,2	+13,8	+ 7,8
2 *c*.....	+12 (Me)	+11,4 (Me)	+24	+12 ± 3	+21 ou +27	+17,4 ou +23,4
2 *t*, A_i...	>0 (*)	>0 (*)	+13 (Me)	>0; <13	+32	+23,6
2 *t*, B_i...	<0 (*)	<0 (*)	+52 (Me)	+51,4	—12	—15,6
3 *c*.....	0 (*t* Bu)	≤ 0 (*t* Bu)	+15,6	∼+3,6	+19,8	+11,4 à +16,2
3 *t*......	—10,8	∼0	+3 (*t* Bu)	∼+3 (*t* Bu)	—12,6	—16,2 à 21
4.......	+51,3 ou +46,8	+40 ± 5	+46,8 ou +51,3	+40 ± 5	–	–

(*) Analyse très imprécise, mais le signe de Δ ne fait aucun doute.

Les conformations cisoïdes et transoïdes (privilégiées dans le cas d'une barrière d'ordre 2, analogue à celle des cétones cyclopropaniques) sont représentées sur la figure 1 avec les prévisions qualitatives des effets ASIS.



Transoïde (Δβc; Δβt; ΔR>0)



Cisoïde (Δβc<0; Δβt>0; ΔR>0 pour Ai et <0 pour Bi)

Fig. 1

On est ainsi amené aux conclusions suivantes :

Cétone **1** : la conformation privilégiée est transoïde;

» **2** *c* : la conformation privilégiée est transoïde;

» **2** *t*, A_i : la conformation privilégiée est transoïde (A_i minoritaire dans CCl_4 est majoritaire dans le benzène);

» **2** *t*, B_i : la conformation privilégiée est cisoïde (B_i est minoritaire dans le benzène);

» **3** *c* : la conformation privilégiée est cisoïde et la configuration A_i;

» **3** *t* : la conformation privilégiée est cisoïde et la configuration B_i;

» **4** : la conformation privilégiée est transoïde pour les deux configurations.

Les résultats obtenus sont en accord avec ce que laisse prévoir l'examen des interactions intramoléculaires. Dans le cas d'une conformation cisoïde, la configuration à l'azote peut être précisée confirmant nos résultats sur ce point.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) Stéréochimie en série aziridine V; partie IV : référence (2).

(2) J.-L. Pierre, H. Handel et P. Baret, *Chem. Com.*, 1972, p. 551.

(3) J.-L. Pierre, P. Baret et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3619.

(4) P. Laszlo, *Progress in NMR Spectroscopy*, III, Pergamon, 1967, p. 231 et références citées.

Laboratoire de Chimie organique,
Domaine universitaire
de Saint-Martin-d'Hères,
Cedex 53,
38000 *Grenoble-Gare,*
Isère.

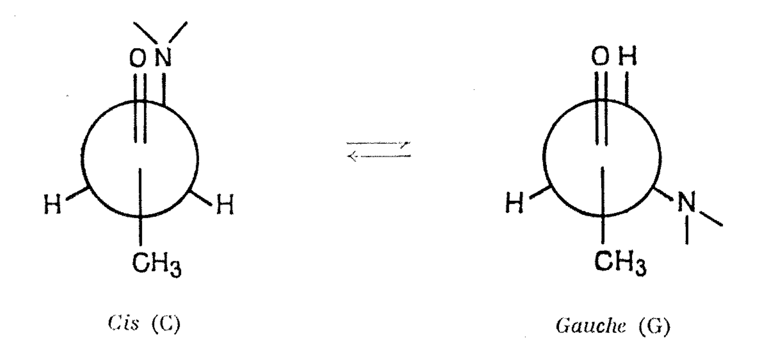
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle par dipolmétrie et spectrophotométrie infrarouge d'α-aminocétones.* Note (*) de MM. **Jacques Bonnet**, **Albert Abadie** et **Alain Verdier**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude par dipolmétrie d'une série d'α-aminocétones permet de confirmer les résultats obtenus en infrarouge pour ces composés : en particulier les populations des deux conformères *cis* et *gauche* de l'α-pipéridinoacétone déterminées par mesure des intensités intégrées des bandes $\nu_{C=O}$ sont en bon accord avec celles déduites de la dipolmétrie.

Nous avons signalé dans des Mémoires précédents [(1), (2)] que l'étude des spectres infrarouges d'α-aminocétones :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

permettait de mettre en évidence pour ces composés une isomérie de rotation. Ce phénomène avait été signalé en 1960 par Cromwell, Bambury et Adelfang (3) qui expliquèrent le dédoublement des bandes $\nu_{C=O}$ en infrarouge par la présence de deux isomères *cis* et *gauche* pour les α-piperidino et α-morpholinoacétophénones. Comme ces auteurs nous appelerons *cis* (C) et *gauche* (G) les deux rotamères en équilibre :



Cis (C) — *Gauche* (G)

La dipolmétrie, méthode de choix pour l'étude des équilibres conformationnels, a été utilisée pour confirmer les résultats obtenus en infrarouge.

Les mesures des moments dipolaires à 25°C en solutions cyclohexanique et benzénique montrent pour toutes les aminocétones étudiées une légère exaltation quand on passe du cyclohexane au benzène (tableau I).

TABLEAU I

Aminocétones	$\mu_{C_6H_6}$	$\mu_{C_6H_{12}}$	$\Delta\mu = \mu_{C_6H_6} - \mu_{C_6H_{12}}$
O⟨⟩N—CH_2—C(=O)—CH_3 (I).....	2,78 D	2,68 D	0,1 D
⟨⟩N—CH_2—C(=O)—CH_3 (II)....	2,93	2,88	0,05
$(C_2H_5)_2$N—CH_2—C(=O)—CH_3 (III)......	2,66	2,59	0,07

Cette exaltation est beaucoup plus faible que celle observée par l'un d'entre nous ([4]) pour la chloracétone à la même température :

$$Cl—CH_2—C(=O)—CH_3 : \quad \mu_{C_6H_6} = 2{,}89\ D, \quad \mu_{C_6H_{12}} = 2{,}36\ D, \quad \Delta\mu = 0{,}53\ D.$$

Ces constatations sont à rapprocher des résultats de l'étude infrarouge de ces composés. Alors que pour la chloracétone on note une très grande variation des intensités relatives des deux bandes $\nu_{C=O}$ quand on passe du cyclohexane au benzène, on n'observe qu'une faible variation dans le cas des α-aminocétones et particulièrement lorsque l'azote est très basique (tableau II). On fera l'hypothèse que les intensités d'absorption intégrées des bandes $\nu_{C=O}$ correspondent aux populations des deux conformères et que, comme pour la chloracétone, $\nu_{C=O}$ *cis* > $\nu_{C=O}$ *gauche*.

TABLEAU II

Cétones	Populations des deux rotamères dans C_6H_6	dans C_6H_{12}
Cl—CH_2—C(=O)—CH_3..................	*cis* : 30,5 % *gauche* : 69,5 ([5])	*cis* : 13 % *gauche* : 87 ([5])
⟨⟩N—CH_2—C(=O)—CH_3..........	*cis* : 30 *gauche* : 70	*cis* : 28 *gauche* : 72

Ces résultats sont en accord avec ceux de Gaset ([3]) qui a montré que, pour des solvants peu polaires de constantes diélectriques voisines (C_6H_6, CCl_4, Et_3N) et avec des aminocétones basiques, on observe sensiblement les mêmes valeurs pour les intensités relatives des deux bandes.

Dans l'acétonitrile, de constante diélectrique plus élevée, il y a augmentation de la population de la forme *cis* la plus polaire. Ainsi pour l'aminocétone (II) :

(II) ⟨pipéridine⟩N—CH_2—C(=O)—CH_3

- dans C_6H_6 : 30 % de *cis*, 70 % de *gauche*;
- dans $CH_3—C\equiv N$: 43 % de *cis*, 57 % de *gauche*.

Afin de vérifier les valeurs des populations déterminées par infrarouge nous avons calculé les moments théoriques des deux conformations *cis* et *gauche* de l'aminocétone (II).

En partant du moment expérimental et des calculs théoriques des moments de chaque conformation on peut atteindre les fractions molaires x_C et x_G :

$$\mu^2_{exp} = \mu^2_C x_C + \mu^2_G x_G.$$

La conformation chaise de la molécule de pipéridine à substituant sur l'azote axial ainsi que la conformation bateau peuvent être éliminées ([8]).

Pour les calculs nous utilisons les moments des groupes —C(=O)—CH_3 ($\mu = 2{,}74$ D) ([9]) et ⟨pipéridine⟩N—CH_2— obtenu par calcul à partir du moment ($\mu = 0{,}80$ D) de la molécule de N-méthylpipéridine ([10]), et du moment (0,3 D) de la liaison C—H dirigé $H^+ \rightarrow C^-$.

Le conformère *cis*, le plus polaire, pour lequel les moments des groupes ⟨pipéridine⟩N—CH_2— et —C(=O)—CH_3 s'ajoutent sensiblement conduit à la valeur $\mu = 3{,}34$ D.

Le conformère *gauche*, obtenu par rotation de 120° du groupement —C(=O)—CH_3 par rapport à l'axe carbone-carbone possède un moment théorique de 2,76 D.

Les fractions moléculaires déduites ($x_C = 27$ % et $x_G = 73$ %) confirment dans le cas de l'aminocétone (II) les résultats d'infrarouge ($x_C = 30$ % et $x_G = 70$ %).

Partie expérimentale. — Les aminocétones (I) et (II) ont été préparées par action de la chloracétone sur l'amine correspondante. Les caractéristiques de ces composés sont :

α-morpholinoacétone (I) : $É_2$ 65°; n_D^{25} 1,4606;

α-pipéridinoacétone (II) : $É_6$ 62°; n_D^{25} 1,4558.

L'*α-diphénylaminocétone* (III), $É_2$ 105°; F 63° a été préparée par déshydrogénation catalytique sur cuivre du diphénylamino-1 propanol-2. $É_{10}$ 170°; n_D^{25} 1,6040.

Les moments dipolaires ont été calculés à l'aide de la formule de Debye :

$$\mu_{\text{Debye}} = 0,01281 \sqrt{[P_{2\infty} - (P_E + P_A)]\, T}.$$

La polarisation moléculaire totale du soluté pour une dilution infinie ($P_{2\infty}$) a été évaluée par la méthode d'Halverstadt et Kumler (6).

De plus, nous avons considéré que $P_E + P_A \simeq RM_D$ [RM_D étant calculée à partir des modules de réfractions des liaisons (7)].

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) A. Verdier, J. Bonnet et A. Lattes, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 240.

(2) A. Gaset, L. Lafaille, A. Verdier et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4108.

(3) N. H. Cromwell, R. E. Bambury et J. L. Adelfang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4241.

(4) A. Abadie, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1967.

(5) A. Gaset, *Thèse de Doctorat d'État*, Toulouse, 1972.

(6) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

(7) A. Vogel, *Practical organic Chemistry*, Longmans Ed., 1962, p. 1036.

(8) V. I. Minkin, O. A. Osipov et Yu A. Zhdanov, *Dipole moments in organic Chemistry*, Plenum Press Ed., New York and London, 1970, p. 168.

(9) C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc. (éd.), New York, 1955, p. 253.

(10) R. J. Bishop, L. E. Sutton, D. Dineen, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky et R. J. Watt, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 493.

Institut National
des Sciences appliquées,
Département de Chimie,
avenue de Rangueil,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkyl-1 formyl-2 azétidine, pyrrolidine et pipéridine; aminals et énamines dérivés.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Patrice Siret**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction par Al H ($iC_4H_9)_2$ des alkyl-1 carboxylate de méthyle-2 azétidine pyrrolidine et pipéridine conduit aux aldéhydes correspondants. Les aminals obtenus par action des amines secondaires sur ces aldéhydes, forment par chauffage des énamines; une étude des propriétés physiques, de la deutériation et de l'ozonolyse de ces énamines a été réalisée.

La réduction contrôlée des α-aminoesters nous a permis d'accéder aux α-aminoaldéhydes R—CH (NR'_2)—CHO [(1), (2), (3)]. Nous avons appliqué cette méthode à la préparation des termes de la série hétérocyclique :

$$\underset{\mathbf{1}}{(CH_2)_n\text{-cycle}(N\text{-}R)\text{—}COOCH_3} \xrightarrow[-72^\circ C/(C_2H_5)_2O]{AlH(iC_4H_9)_2} \underset{\mathbf{2}}{(CH_2)_n\text{-cycle}(N\text{-}R)\text{—}CHO} \qquad n = 2, 3, 4$$

Par analogie avec la transposition spontanée des α-aminoaldéhydes linéaires (4), on pouvait envisager pour les composés **2** une isomérisation en aminocétone avec agrandissement de cycle. Nous nous limiterons ici à la description des aldéhydes **2** et à l'étude de quelques-unes de leurs réactions avec les amines.

Les aldéhydes **2** préparés ($n = 2, 3, 4$) sont décrits dans le tableau I. Signalons qu'une voie d'accès aux alkyl-1 formyl-2 pipéridines utilisant l'hydrolyse d'un aminodioxolanne intermédiaire a été étudiée au Laboratoire (5) et que des composés homologues, les alkyl-1 formyl-2 aziridines ont été préparés (6).

La stabilité des aldéhydes **2** varie avec leurs caractéristiques : l'aldéhyde **2** *b* se détériore en quelques heures, à température ambiante; de même l'aldéhyde **2** *c* se décompose mais plus lentement; par contre, la tertiobutyl-1 formyl-2 azétidine **2** *a* ne subit aucune altération appréciable après un mois dans les mêmes conditions.

L'action de la morpholine sur les aldéhydes **2**, en présence de tamis moléculaires, conduit aux aminals **3** que nous avons caractérisés par leur dosage d'azote, leurs spectres infrarouges (absence d'absorption entre 1600 et 1800 cm^{-1}), leur spectre de RMN (**3** *a*) et leur hydrolyse (**3** *a*) en aldéhyde (**2** *a*). Seul, l'aminal **3** *a* ($n = 2$) a été isolé cristallisé (Rdt 69 %; F 82°C).

TABLEAU I

Réf.	R	n	Rdt (%)	É (°C/mmHg)	Infrarouge $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	RMN (*) δ (CHO)	J
2 *a*...	$C(CH_3)_3$	2	89	59-66/$_{16}$	1735	9,73	3,56
2 *b*...	CH_3	3	47	60-65/$_{27}$	1735	9,67	4,20
2 *c*...	CH_3	4	64	75/$_{30}$	1740	9,60	3,65

(*) Solvant $CDCl_3$, δ (10^{-6}), J en hertz.

Les aminals **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*, à la différence de ceux dérivés des alkyl-1 formyl-2 aziridines qui sont stables [6], perdent facilement une molécule d'amine par chauffage pour donner des énamines **4** (*cf.* tableau II).

La position de la double liaison, exocyclique (forme F) ou endocyclique (forme F′) des énamines **4**, a été établie par infrarouge et RMN. Des expériences de deutériation ont montré l'existence d'un équilibre entre les formes F et F′. En suivant, à l'aide de la RMN, l'action de la perdeutéro-acétone sur l'énamine **4** *c*, on observe la disparition des signaux dus aux protons vinyliques H_a et $H_{a'}$, ainsi que celle des signaux H_b et $H_{b'}$; de même la deutériation de l'énamine **4** *b* montre l'échange du proton H_a et des deux protons H_b, ce qui indique un équilibre entre les structures F et F′, bien que seule la forme F soit détectée par infrarouge et RMN.

Au point de vue des facilités d'échange hydrogène-deutérium des protons vinyliques, nous avons observé l'ordre suivant : **4** $c >$ **4** $b \gg$ **4** *a*.

Signalons qu'au laboratoire, des équilibres faisant intervenir un déplacement de double liaison ont été mis en évidence par deutériation [[7], [8], [9]] et qu'une étude plus systématique de ce phénomène dans le cas des ènediamines-1.2 aliphatiques a été effectuée par J. L. Klein [9], que nous remercions pour son aide.

L'oxydation par l'ozone des énamines **4** *a* et **4** *b* conduit à la formation de formylmorpholine, et de lactame caractérisé par comparaison avec

TABLEAU II

Énamines **4**

Énamine	**4** *a*	**4** *b*	**4** *c* F (20 %)	**4** *c* F′ (80 %)
Rdt (%)	69	40 (**)	81 (**)	
É (°C/mmHg)	$88/_{0,3}$	$135\text{-}142/_{27}$	$93\text{-}98/_{0,4}$	
Infrarouge (*) : $\nu_{C=C}$ . . .	1690	1670	1670? (faible)	1640 (fort)
Ultraviolet (*) λ	235	226	230	
Ultraviolet (*) ε	5 250	7 250	4 850	
RMN (*)	H_a : 4,84 (*m*) J = 2 Hz	H_a : 4,43 (*s*)	H_a : 4,66 (*s*)	$H_{a'}$: 4,52 (*t*) J = 3,66 Hz

(*) RMN ($CDCl_3$) : δ (10^{-6}); *s* : singulet; *t* : triplet; *m* : multiplet. **4** *c* : δ ($H_{b'}$) = 2,85. Infrarouge : ν (cm^{-1}). Ultraviolet (C_6H_{12}) : λ (nm).

(**) Rendements évalués par rapport aux aldéhydes **2** *b* et **2** *c*.

un échantillon authentique ($n = 3$), ou isolé à l'état de pureté ($n = 2$) : tertiobutyl-1 azétidone-2 [infrarouge, $\nu_{C=O}$: 1745 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : deux massifs symétriques centrés à 3,18 (2 *p*) et 2,77 (2 *p*) (10^{-6}) et un singulet $1,31.10^{-6}$ (9 *p*)].

O₃ / −40°C

4 *a*

Signalons enfin le comportement différent de l'aminal **3** *a′*. Sa pyrolyse conduit à un mélange complexe duquel nous avons isolé l'imine **5** *a′* avec un rendement de 28 %. L'imine **5** *a′* de référence a été préparée par action de la tertiobutylamine sur l'aldéhyde **2** *a* ($É_{0,9}$ 52-54°C; Rdt 76 %; RMN ($CDCl_3$)—N=C—H : $7,72.10^{-6}$; J = 6,76 Hz).

Δ

produits non identifiés

3 *a′* **5** *a′*

La formation de l'imine **5** *a'* a encore été mise en évidence, en suivant par RMN l'évolution d'une solution des aminals **3** *a* et **3** *a'* dans $CDCl_3$.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) P. Siret, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1969, n° enregistrement C. N. R. S. : 4342.
(2) P. Duhamel, L. Duhamel et P. Siret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1750.
(3) L. Duhamel, P. Duhamel et P. Siret, *Bull. Soc. chim Fr.*, (sous presse).
(4) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
(5) J. Chauvin, Résultats inédits.
(6) L. Wartski, C. Wakselman et A. Sierra Escudero, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4193.
(7) L. Duhamel, P. Duhamel et J. C. Le Gal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3230.
(8) M. Simon, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1971.
(9) P. Duhamel, L. Duhamel et J. L. Klein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences et Techniques
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation stéréospécifique à l'aide du diazométhane d'esters cinnamylidène cyanacétiques et de cinnamylidène malononitriles.* Note (*) de MM. **Jacques Martelli**, **Michel Bargain** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse et l'étude de la stéréochimie à l'aide de la RMN des diènes de formule **1** est réalisée. Le diazométhane s'additionne sur la double liaison en α des groupements activants et la décomposition de la pyrazoline ainsi formée conduit d'une manière quantitative et stéréospécifique au diène méthylé en β. Ces derniers sont isomérisés photochimiquement et la stéréochimie des oléfines isomères est déterminée à l'aide de la RMN.

1. Synthèse et stéréochimie des diènes **1** :

$C_6H_5(R)C{=}CH{-}CH{=}C(CN)(Y)$ (δ, γ, β, α)

1

R = H ou C_6H_5
Y = CN ou CO_2CH_3 ou $CO_2C_2H_5$

Ces diènes résultent de la condensation d'un composé à méthylène actif sur le cinnamaldéhyde correspondant selon Brandon et Gardner [1]. Un seul isomère est obtenu (rendement supérieur à 85 %). Le diphényl-3.3 propène-2 al est préparé selon Lorenz et Wizinger [2]. Les caractéristiques des composés **1** figurent au tableau I (RMN, 100 MHz, solvant C_6D_6, $\delta.10^6$/TMS, J en hertz, *d* doublet, *q* quadruplet).

Tableau I

N°	R	Y	F (°C)	δ_{H_β}	δ_{H_γ}	δ_{H_δ}	$J_{\beta\gamma}$	$J_{\gamma\delta}$
1 *a*.....	H	CO_2CH_3	149	7,68 *d*	7,17 (*)	6,42 *d*	11,2	15,0
1 *b*.....	H	$CO_2C_2H_5$	112-113	7,75 *d*	7,18 (*)	6,45 *d*	12,0	15,5
1 *c*.....	H	CN	128	6,35 *d*	6,75 *q*	6,22 *d*	11,1	15,1
1 *d*.....	C_6H_5	$CO_2C_2H_5$	100	7,87 *d*	7,18 *d*	–	11,9	–
1 *e*.....	C_6H_5	CN	112-113	$6,60 < \delta < 7,15$ (*)		–	(*)	–

Les composés **1** *a*, **1** *b*, **1** *c* [3] sont signalés dans la littérature.
(*) Signaux partiellement masqués par ceux des noyaux aromatiques.

La RMN permet d'attribuer la stéréochimie **1** aux diènes préparés :

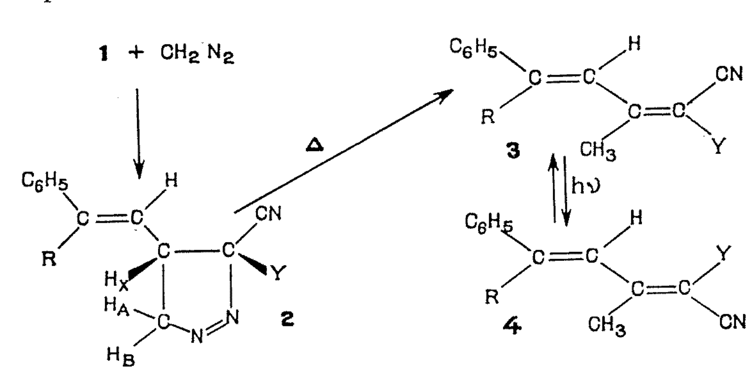
— Lorsque R = H la configuration E de la double liaison γδ est établie sans ambiguïté ($J_{\gamma\delta}$ = 15 à 16 Hz).

— La constante de couplage $J_{\beta\gamma}$ comprise entre 11 et 12 Hz est en accord avec la conformation S *trans* préférentielle des deux doubles liaisons [4], conformation généralement admise pour les butadiènes-1.3 non substitués en 2 et 3.

— En solution dans C_6D_6 les signaux des protons oléfiniques H_β, H_γ et R = H_δ sont facilement distingués (doublet ou quadruplet, valeur de J). Le déblindage important de H_β lorsqu'on remplace Y = CN

par $Y = CO_2CH_3$ ou $CO_2C_2H_5$ indique que H_β est en *cis* de Y (configuration E de la double liaison $\alpha\beta$). Il faut d'ailleurs remarquer que tous les esters α-cyanoacryliques monosubstitués en β par des groupements aliphatiques ou aromatiques sont isolés sous la seule configuration E ([5]).

2. Réaction avec le diazométhane. — En solution dans l'éther et à la température ambiante les composés **1** *a* à **1** *e* réagissent avec une quantité stœchiométrique de CH_2N_2. Les oléfines β-méthylées **3** sont obtenues quantitativement.



Il se forme intermédiairement la pyrazoline **2** qui résulte de l'addition du diazométhane sur la double liaison $\alpha\beta$ (un seul sens d'addition). Cette pyrazoline est mise en évidence à — 20° lorsque R = H, $Y = CO_2CH_3$; elle présente les caractéristiques de RMN suivantes ($CDCl_3$, $\delta.10^6$ et J en hertz) : 6,53 (*d*, R = H_δ, J = 15,2); 5,89 (*q*, H_γ, $J_{H_\gamma H_X} = 9,6$); 5,16 (*q*, H_A); 4,69 (*q*, H_B); $J_{AB} = 17,7$; $J_{AX} = 7,85$; $J_{BX} = 5,95$; 3,46 (*m*, H_X). Les couplages des protons du cycle pyrazoline sont déterminés dans l'approximation ABX sur la partie AB du spectre.

La condensation du cyanacétate d'éthyle ou du malononitrile sur la benzilidène acétone selon ([6]) conduit au mélange **3** *b* + **4** *b* ou au composé **3** *c*.

L'isomérisation photochimique de **3** en solution dans le méthanol bouillant (lampe plongeuse « Hanau », brûleur TQ 81) conduit au mélange des isomères **3** et **4**, ils n'ont pas été séparés. Les caractéristiques essentielles de ces composés figurent au tableau II (RMN, solvant $CDCl_3$).

Tableau II

N°.....	3 *a*	4 *a*	3 *b*	4 *b*	3 *c*	3 *d*	4 *d*	3 *e*
F (°C)	106	–	98	–	133	–	–	–
$(\delta CH_3)_\beta$.....	2,54	2,44	2,58	2,47	2,44	1,99	1,87	1,80
δH_γ........	7,20-7,65	8,50	7,20-7,70	8,53	7,3-7,7	7,13	7,67	–

Lorsque R = H il est facile de vérifier que la configuration E de la double liaison $\gamma\delta$ se conserve lors de la cycloaddition $15,8 < J_{\gamma\delta}$ (Hz) $< 16,2$ (composés **3** *a* à **3** *c*, **4** *a* et **4** *b*).

Seule l'irradiation de **3** *a*, **3** *b*, **3** *d* entraîne une isomérisation. Le résultat indique que cette irradiation s'accompagne d'un changement de configuration de la double liaison $\alpha\beta$ et la RMN permet d'attribuer aux composés **3** *a*, **3** *b* et **3** *d* la configuration E, E et aux isomères **4** correspondants la configuration E, Z.

Le déplacement chimique du méthyle en β est pratiquement le même pour **4** *a*, **4** *b* et **3** *c*, celui de H_γ reste sensiblement le même pour **3** *a*, **3** *b* et **3** *c* qui se distinguent nettement de **4** *a* et **4** *b*. Si l'on admet logiquement que la conformation des deux doubles liaisons des composés **3** et **4** est S *trans*, l'anisotropie du groupement ester qui déblinde $(CH_3)_\beta$ ou H_γ en *cis* explique les résultats observés. De tels effets sont signalés dans la littérature pour d'autres séries de diènes [(7), (8)]. La stéréochimie des composés **3** *d* et **4** *d* est établie selon les mêmes critères.

Conclusion. — L'addition d'une quantité stœchiométrique de diazométhane aux composés **1** s'effectue exclusivement et selon le sens attendu sur la double liaison $\alpha\beta$. La décomposition de la pyrazoline intermédiaire instable conduit d'une manière quantitative et stéréospécifique aux oléfines β-méthylées **3**. La formation pratiquement exclusive de cyclopropane rapportée récemment par S. Mohan et J. S. Sandhu (9) n'est pas observée. Il apparaît donc que toutes les oléfines α, α-diactivées monosubstituées en β et dont l'un des groupements activants est le groupement nitrile, se comportent de la même manière [(10), (11)] quelle que soit la nature du substituant en β : lors de la décomposition de la pyrazoline, le départ d'azote s'accompagne d'une migration concertée d'un ion hydrure du carbone 4 sur le carbone 5. Ce processus n'intervient pas seul ou n'est pas observé si le groupement nitrile n'est pas l'un des substituants activants (12).

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) R. L. Brandon et P. H. Gardner, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.
(2) H. Lorenz et R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 600.
(3) H. L. Holmes et D. J. Currie, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4076 et références citées.
(4) G. J. Martin, G. Lavielle, J. P. Dorie, G. Sturtz et M. L. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1004.
(5) J. Hamelin et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2162.
(6) H. D. Edwards, F. P. Doyle et S. J. Palling, U. S. Pat. nº 2.839.402 (C. A., 53, 943, p. 1959).
(7) R. H. Wiley, C. E. Staples et T. H. Crawford. *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1986.
(8) G. Pattenden et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1997.
(9) S. Mohan et J. S. Sandhu, *J. Indian. Chem. Soc.*, 48, 1971, p. 305.
(10) J. Hamelin et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3000.
(11) R. Danion-Bougot et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 3511.
(12) J. Martelli et R. Carrié, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1222.

Groupe de Recherches de Physico-chimie structurale,
avenue du Général-Leclerc,
B. P. nº 25 A,
35031 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction d'aminométhylation aux acides benzohydroxamiques.* Note (*) de MM. **Michel Espinasse**, **Jacques Couquelet** et Mlle **Joëlle Paris**, présentée par M. Henri Normant.

En soumettant plusieurs acides benzohydroxamiques à la réaction de Mannich, les auteurs ont préparé avec succès une série de dérivés aminométhylés à l'azote. Les conditions opératoires sont précisées; la structure des composés obtenus est confirmée par spectrographie infrarouge et de RMN. Un mécanisme réactionnel est proposé.

L'aminoalcoylation des acides hydroxamiques n'est mentionnée dans la littérature que depuis une date relativement récente. Hellmann et Teichmann [(1), (2)] se sont les premiers intéressés à cette réaction et l'ont appliquée aux acides acéto- et benzohydroxamiques : seule la pipérazine a permis l'obtention de produits définis; les autres amines essayées : diméthylamine, diéthylamine, pipéridine et morpholine, n'ont fourni le produit attendu qu'avec l'acide benzosulfhydroxamique. Ces échecs nous ayant quelque peu surpris, nous avons repris le problème de l'amino-alcoylation des acides hydroxamiques et avons réussi à préparer, généralement avec de bons rendements, une série d'acides N-[aminométhyl] benzohydroxamiques de structure **1** selon la réaction

$$R-C_6H_4-C(=O)-N(H)(OH) + HCHO + H-NR'_2 \xrightarrow{-H_2O} R-C_6H_4-C(=O)-N(OH)-CH_2-NR'_2 \quad \textbf{1.}$$

R = H, OCH_3, F;

HN(R')(R') = morpholine, pipéridine, méthyl-4 pipéridine, N-méthylpipérazine.

Pour que la condensation se déroule dans des conditions satisfaisantes, il convient d'opérer en deux étapes suivant une méthode préconisée par Hellmann et Opitz (3) et précisée par Miocque et Vierfond (4).

Nous utilisons le formaldéhyde en solution aqueuse et l'amine secondaire sous forme de base.

Nous mélangeons tout d'abord l'amine et le formol à froid en quantités équimoléculaires puis, au bout d'une dizaine de minutes, nous ajoutons l'acide hydroxamique à ce mélange. Dans ces conditions, le pH du milieu réactionnel est compris entre 9 et 10. La réaction, qui se déroule d'abord à froid, est généralement complétée par un chauffage modéré.

Les spectres infrarouges des N-bases ainsi préparées présentent les caractéristiques suivantes : la vibration de valence du carbonyle apparaît, selon les composés, entre 1660 et 1620 cm^{-1}. La présence du groupement hydroxyle se manifeste par une large bande située aux environs de 3100 cm^{-1}, ce qui nous permet d'exclure l'éventualité d'une O-amino-alcoylation. Par contre, dans cette zone on remarque la disparition de la bande NH du groupement hydroxamique, régulièrement localisée vers 3 300 cm^{-1} dans les matières premières. D'autre part, l'apparition d'une série de pics entre 3 000 et 2 800 cm^{-1} reflète la présence des groupements méthylènes apportés par la copule aminométhylée. Certains produits obtenus sous forme de chlorhydrates présentent plusieurs bandes entre 2 750 et 2 400 cm^{-1}, caractéristiques du groupement ammonium ^{+}NH.

La spectrographie de RMN nous permet d'écarter l'hypothèse d'une substitution sur le noyau aromatique. Les principaux signaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Dans la zone des protons aroma-

Tableau

$$R-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-CH_2-N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}X$$

R	X	Ar (**)	N—CH_2—N	—N(CH_2)(CH_2)	(CH_2)(CH_2)X
		δ.10^{-6} (*)			
H	O	7,5 (5)	4,45	2,65	3,55
	CH_2	7,3 à 7,9 (5)	5,10 (***)	3,0	1,7
	CH—CH_3	7,5 (5)	4,40	1,4 à	2,8
	N—CH_3	7,5 (5)	4,40	2,65	2,30
CH_3O	O	6,9 (2) / 7,7 (2)	4,40	2,60	3,60
	CH_2	6,9 (2) / 7,7 (2)	4,40	2,60	1,40
	CH—CH_3	6,9 (2) / 7,7 (2)	4,40	1,4 à	2,8
	N—CH_3	6,9 (2) / 7,7 (2)	4,45	2,65	2,35
F	O	7,2 (2) / 7,8 (2)	5,10 (***)	3,45	3,90
	CH_2	7,2 (2) / 7,7 (2)	4,40	2,60	1,40
	CH—CH_3	7,2 (2) / 7,7 (2)	4,40	1,3 à	2,8
	N—CH_3	7,2 (2) / 7,7 (2)	4,45	2,65	2,35

(*) Spectres réalisés sur appareil « Perkin-Elmer R 12 »; référence interne : tétraméthylsilane; solvant : DMSO d_6.

(**) Protons aromatiques; (*n*) : nombre de protons dans le signal.

(***) Chlorhydrate.

tiques, entre 7 et 8.10^{-6}, on observe un signal dont l'intégration permet de dire qu'il correspond au même nombre de protons que le noyau de l'acide hydroxamique de départ. Le groupement méthylénique placé entre les deux azotes se manifeste par un signal situé à $4{,}4.10^{-6}$, comme cela a déjà été observé dans une autre série de N-bases de Mannich ([5]). Lorsque l'un des deux azotes est quaternisé par la formation d'un chlorhydrate, ce signal se trouve déplacé vers les champs faibles et apparaît à $5{,}1.10^{-6}$. Il est possible, par ailleurs, d'identifier entre 1 et 4.10^{-6} différents signaux correspondant aux groupements méthyléniques de l'amine condensée.

Nous nous sommes interrogés sur la nature du réactif aminométhylant, ainsi que sur le mécanisme de la réaction.

Plusieurs expériences nous ont conduits à penser que l'eau jouait un rôle important dans le déroulement de la réaction ([6]).

D'autre part si la méthylène-diamine constitue l'intermédiaire réactionnel le plus stable, ce n'est probablement pas le plus réactif : l'aminométhanol, avec lequel il se trouve en équilibre dans le milieu réactionnel, serait le véritable agent aminométhylant.

$$R'_2N-CH_2OH \xrightleftharpoons{R'_2NH} R'_2N-CH_2-NR'_2 + H_2O$$

Ce réactif serait susceptible de subir une attaque nucléophile de la part de l'acide hydroxamique, réagissant sous forme énolique, selon un mécanisme de type concerté avec passage par un état de transition cyclique à six centres, mettant en jeu une liaison hydrogène entre l'azote aminé et l'OH énolique :

$$\left[R'_2\ddot{N}(\cdots H-O-C(Ar)=N-OH)-CH_2-OH \right] \longrightarrow R'_2N-CH_2-N(OH)-C(=O)-Ar + H_2O$$

Le pH du milieu réactionnel semble en faveur d'un tel mécanisme. Plusieurs auteurs [([7]), ([8]), ([9])] ont d'ailleurs évoqué la possibilité de semblables états de transition cycliques, au cours d'aminométhylations conduites en milieu faiblement alcalin.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) H. HELLMANN et K. TEICHMANN, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1134.
(2) H. HELLMANN et K. TEICHMANN, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 110.
(3) H. HELLMANN et G. OPITZ, *α-amino-alkylierung*, Verlag Chemie, Gmbh Weinheim/bergstrasse, 1960.
(4) M. MIOCQUE et J. M. VIERFOND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1896.
(5) J. PARIS, J. COUQUELET et P. TRONCHE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 679.
(6) M. ESPINASSE, *Thèse Doctorat Pharmacie* (Univ.), Clermont-Ferrand, 1972.
(7) H. J. BURCKHALTER et R. I. LEIB, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4078.
(8) J. E. FERNANDEZ et J. S. FOWLER, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 402.
(9) W. L. NOBLES et N. D. POTTI, *J. Pharm. Sci.*, 57, 1968, p. 1097.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
28, place Henri-Dunant,
63001 Clermont-Ferrand-Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de* N-*méthyl et de* N-(β-*hydroxy-alkyl) oxazolidines.* Note (*) de Mme **Arlette Le Rouzic** et M. **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

Les benzaldéhydes réagissent sur les amines β-alcools à fonction aminée secondaire pour donner des oxazolidines. Les mêmes produits sont obtenus si on remplace les benzaldéhydes par les α, α-dibromotoluènes correspondants.

Les oxazolidines sont aisément préparées par action des aldéhydes sur les amines β-alcools à fonction aminée secondaire ([1]). Nous avons ainsi obtenu quantitativement des N-méthyl et des N-(β-hydroxy-alkyl) oxazolidines par action, dans un solvant et en quantités stœchiométriques,

Tableau I

X—⟨◯⟩—CH——N—R
O CH$_2$
CH
R′

X	R R′	É (°C/mm Hg) ou F (°C)	P. M. (*) calc.	P. M. (*) tr.	Rdt (%)	n_D^{30}
H.......	—CH_3 H	$86/_{4}$ $129/_{30}$ ([2])	163	168	70 61 ([2])	1,525 1,5266 ([2])
—NO_2...	—CH_3 H	32–33 31–32 ([3])	208	211	67,5	1,555
H.......	—CH_3 —CH_3	$123/_{20}$	177	182	70	1,512
—NO_2...	—CH_3 —CH_3	$128/_{1}$	222	222	40	1,555
H.......	—CH_2—CH_2OH H	$150–152/_{5}$ $110–120/_{0,25}$ ([4])	193	188	10	1,5420 1,5471 ([4])
—NO_2...	—CH_2—CH_2OH H	Huile	238	243,5	17	–
H.......	—CH_2—CHOH—CH_3 —CH_3	$159/_{5}$	221	219	10	1,515
—NO_2...	—CH_2—CHOH—CH_3 —CH_3	42–43	266	273	70	–

(*) Les poids moléculaires sont obtenus par dosage de l'aminoalcool libéré par hydrolyse, à l'aide d'acide chlorhydrique décinormal.

des benzaldéhydes sur les (β-hydroxy) et les bis (β-hydroxy) méthylamines en présence de desséchant.

Nous proposons ici une méthode de synthèse des mêmes produits à partir des α, α-dibromotoluènes :

$$X{-}C_6H_4{-}CHBr_2 + HOCHR'{-}CH_2{-}NH{-}R \rightarrow X{-}C_6H_4{-}\underset{\text{(O—CH(R')—CH}_2\text{)}}{CH{-}N{-}R}$$

(I) (II)

avec :

X : —H, $—NO_2$;
R : $—CH_3$, $—CH_2—CH_2OH$, $—CH_2—CHOH—CH_3$;
R′ : —H, $—CH_3$.

Les α, α-dibromotoluènes (produits I) se préparent par action directe du brome sur les toluènes correspondants.

Les N- (β-hydroxy-alkyl) oxazolidines pour lesquelles X est l'hydrogène ainsi que les N-méthyloxazolidines se préparent aisément par dissolution

TABLEAU II

X	R / R′	Infrarouge (*) ν (cm⁻¹) N—C—O	RMN (10^{-6}) (**) N—CH—O
H.......	$—CH_3$ / H	1055-1080-1100-1140-1160 1057-1078-1103-1140-1162 [(2), (5)]	4,52 s
$—NO_2$...	$—CH_3$ / H	1055-1110-1140-1160	4,72 s
H.......	$—CH_3$ / $—CH_3$	1070-1080-1110-1150-1170	4,45 s et 4,50 s
$—NO_2$...	$—CH_3$ / $—CH_3$	1070-1105-1150-1170	4,64 s
H.......	$—CH_2—CH_2OH$ / H	1055-1070-1130-1170	4,90 s
$—NO_2$...	$—CH_2—CH_2OH$ / H	1060-1110-1170	5,15 s
H.......	$—CH_2—CHOH—CH_3$ / $—CH_3$	1055-1080-1150-1180	4,75 s et 4,87 s
$—NO_2$...	$—CH_2—CHOH—CH_3$ / $—CH_3$	1060-1105-1150-1170-1180	4,97 s

s : singulet.

(*) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » modèle 257. Les produits sont étudiés, soit entre lames de KBr lorsqu'ils sont liquides, soit en suspension dans le nujol quand ils sont cristallisés.

(**) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « J. E. O. L.-J. N. M. »-C 60 H. La référence est le tétraméthylsilane; le solvant est le tétrachlorure de carbone pour les N-méthyloxazolidines et le chloroforme deutérié pour les N-(β-hydroxy) oxazolidines.

du composé gem-dibromé dans l'aminoalcool, puis, après addition d'éther ou de dioxanne, par chauffage du mélange à l'ébullition du solvant. En fin de réaction, deux couches liquides apparaissent : la couche supérieure contient le solvant, une partie de l'aminoalcool, et l'oxazolidine attendue, tandis que la partie inférieure est formée de la plus grande partie de l'aminoalcool en excès et du bromhydrate d'amine. Les N-méthyloxazolidines s'isolent facilement et avec de bons rendements par distillation ou cristallisation. (La β-hydroxy-éthyl)-3 phényl-2 et la (β-hydroxypropyl)-3 méthyl-5 phényl-2 oxazolidine sont des composés très visqueux qui n'ont pu être séparés de façon satisfaisante de l'aminoalcool correspondant.

Les N-(β-hydroxy-alkyl) oxazolidines pour lesquelles X est le substituant nitro sont obtenues par dissolution du composé gem-dibromé dans l'aminoalcool en excès, puis chauffage du mélange à l'ébullition. En fin de réaction, le milieu réactionnel est homogène; on procède à une extraction par l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau additionnée de chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium anhydre, et le solvant est évaporé. La (β-hydroxypropyl)-3 méthyl-5 (nitro-4′ phényl)-2 oxazolidine est recristallisée dans le cyclohexane; la (β-hydroxy-éthyl)-3 (nitro-4′ phényl)-2 oxazolidine est obtenue sous forme d'une huile que nous n'avons pu distiller ou cristalliser.

Le tableau I rassemble les caractéristiques physiques des composés préparés.

Le tableau II rassemble les données infrarouges et RMN relatives aux composés préparés.

L'étude physicochimique de ces composés est actuellement poursuivie au laboratoire.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) L. Knorr et H. Matthes, *Chem. Ber.*, 34 (3), 1901, p. 3484.
(2) E. D. Bergmann, E. Zimkin et S. Pinchas, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 237.
(3) R. Lukes, J. Kovar et K. Blaha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25, 1950, p. 2179.
(4) N. L. Weinberg et E. A. Brown, *J. Org. Chem.*, 31 (12), 1966, p. 4058.
(5) M. I. Soares Valento et P. A. Laurent, *Rev. Port. Quim.*, 6 (1), 1964, p. 1.

Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Radicaux libres formés par addition d'atome d'hydrogène sur les vinylpyridines et leurs polymères.* Note (*) de MM. Claude Chachaty, Alain Lablache-Combier, Jean-Claude Ronfard-Haret et Claude Loucheux, présentée par M. Francis Perrin.

L'addition d'hydrogène sur les 2 et 4-vinylpyridines et leurs polymères, irradiés par γ en matrice vitreuse, à été étudiée par RPE. L'hydrogène se fixe généralement sur l'azote du cycle. Les radicaux correspondants ont été identifiés à partir des valeurs théoriques des densités de spin calculées pour les différentes structures possibles.

La formation spécifique de radicaux produits par addition d'hydrogène sur les composés aromatiques peut être obtenue par irradiation γ à basses températures, de ces produits en matrices vitreuses de composés organiques polaires [(1), (2)]. Nous nous sommes proposé d'appliquer cette méthode à l'obtention des radicaux pyridinyle et azabenzyle provenant des vinyl-2 et -4 pyridines (2 et 4 VP) et de leur polymère (P 2 VP et P 4 VP).

Les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été effectuées en bande X à l'aide d'un spectromètre « Varian » V 4502. La détermination directe de la plupart des constantes de couplage caractéristiques de ces radicaux, n'est pas possible à partir des spectres, généralement mal résolus. L'interprétation complète des spectres nécessite la mise en œuvre de mesures de second moment (3), de calculs de densités de spin et de reconstitution de spectres par calcul électronique (4) en tenant compte de l'anisotropie du couplage hyperfin de l'azote et des protons. L'application de l'ensemble de ces méthodes à un problème analogue a été exposée en détail dans une précédente publication (5).

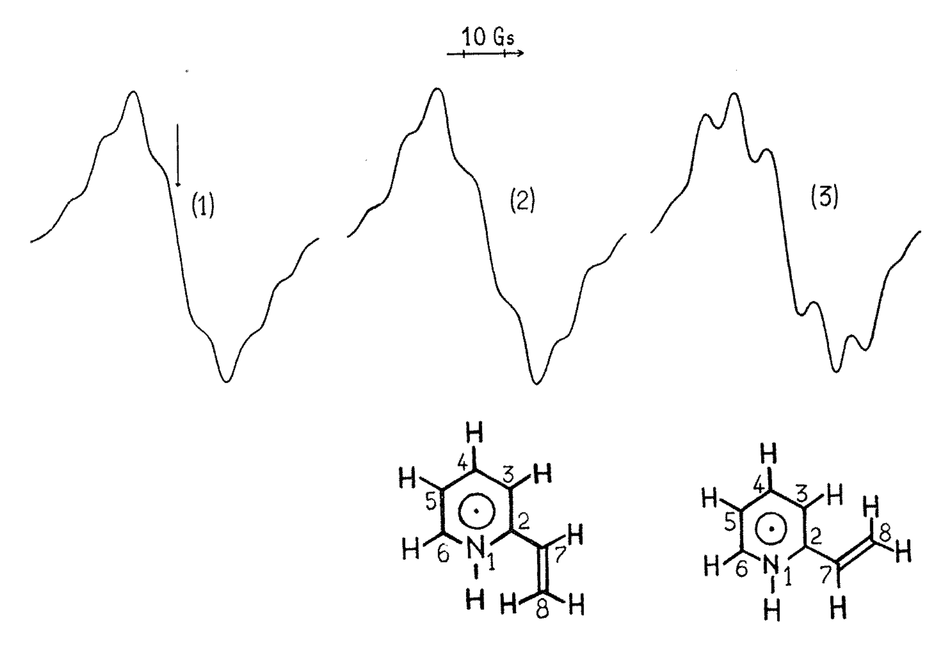
La différence entre la largeur totale des spectres des P 2 VP et P 4 VP, obtenus pour des matrices d'éthanol ordinaire ou perdeutérié est de l'ordre de 5 à 7 Gs, ce qui est caractéristique d'une addition sur l'azote hybridé sp^2 (5). Un résultat analogue est obtenu avec les monomères correspondants, pour lesquels on observe l'addition d'hydrogène sur l'azote du cycle et non, comme dans le cas du styrène (1), sur la double liaison vinylique ce qui conduirait à un radical du type benzyle.

TABLEAU

Radical	nº		Couplages (Gs) exp.	Couplages (Gs) calc. (*)	Couplages (Gs) calc. (**)	Densités de spin calc. (**)	Seconds moments (Gs²) exp.	Seconds moments (Gs²) calc. (*)
	1	a_H	5	— 5,5	— 5,57	0,174	113	114
		a_N	4,8	4,8	4,87			
		$A_{N\parallel}$	11	11	11,5			
		$A_{N\perp}$	2	2	2,2			
	2		–	–	–	0,250		
	3		–	2	2,26	—0,081		
	4		–	— 6	— 6,27	0,224		
	5		–	1	— 0,75	0,027		
	6		–	— 2	— 1,79	0,064		
	7		–	–	0,53	—0,019		
	8		–	— 9,5	—10	0,360		
	1	a_H	5	— 5,5	— 4,8	0,150	101	107
		a_N	4,8	4,8	4,2			
		$A_{N\parallel}$	11	11	9,3			
		$A_{N\perp}$	2	2	1,7			
	2		–	— 2,5	— 2,72	0,097		
	3		–	–	— 0,11	0,004		
	4		–	–	–	0,280		
	5		–	–	0,50	—0,018		
	6		–	— 5	— 4,17	0,149		
	7		–	–	1,0	—0,036		
	8		–	— 9,5	—10,5	0,376		
	1	a_H	7	— 7,5	— 7,0	0,217	97	92
		a_N	6,5	7	6,5			
		$A_{N\parallel}$	14,5	14,5	14,5			
		$A_{N\perp}$	2,7	2,7	2,7			
	2 et 6		6	— 5,5	— 8,2	0,296		
	3 et 5		–	–	3,0	—0,109		
	4		–	–	–	0,407		
	1	a_H	6	— 6,5	— 6,24	0,195	115	114
		a_N	5,5	6,0	5,75			
		$A_{N\parallel}$	12,5	13,5	13,0			
		$A_{N\perp}$	2,4	2,7	2,5			
	2		–	–	–	0,121		
	3		–	–	— 0,45	0,016		
	4		12	—12	—12,2	0,435		
	5		–	–	2,9	—0,104		
	6		5	— 6	— 9,4	0,337		

(*) calc. : valeurs prises pour la reconstitution des spectres.
(**) calc. : calculés suivant la méthode de Mc Lachlan.

Dans le tableau, nous avons comparé les constantes de couplage déterminées directement sur les spectres à celles qui donnent le meilleur accord entre les spectres expérimentaux et les spectres reconstitués par calcul électronique. Figurent également les densités de spin et les constantes de couplage obtenues par la méthode de Mac Lachlan ([6]).



Spectres du radical vinyl-2 pyridinyle :
(1) expérimental, (2) et (3) calculés pour les formes I et II respectivement.
La flèche verticale sur le spectre 1 correspond à $g = 2{,}0028$.

Le calcul électronique des spectres nous a permis d'identifier lequel des deux stéréoisomères plans du radical vinyl-2 pyridinyle se forme sous irradiation γ en matrice d'éthanol de la 2 VP. La comparaison avec le spectre expérimental indique que la forme I est prédominante (*fig.*). La différence entre des spectres de même second moment, correspondant à une distribution identique de la densité de spin, est attribuable au changement d'orientation relative des axes principaux des tenseurs de couplage des protons 1 et 8 (*fig.*). Elle devient d'ailleurs imperceptible si l'on substitue un deutérium au proton fixé sur l'azote. Un effet analogue a été observé dans le cas des radicaux allyliques ([7]).

(*) Séance du 8 janvier 1973.

([1]) C. Chachaty, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 614.

([2]) C. Chachaty et A. Forchioni, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1421.

([3]) G. VINCOW et P. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1143.
([4]) R. LEFEBVRE et J. MARUANI, *J. Chem. Phys.*, 49, 1965, p. 1480.
([5]) C. CHACHATY, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 608.
([6]) A. D. MAC LACHLAN, *Molec. Phys.*, 3, 1960, p. 233.
([7]) C. CHACHATY et J. MARUANI, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2631.

C. C. :
Service de Chimie physique,
C. E. N. de Saclay,
B. P. nº 2,
91190 *Gif-sur-Yvette;*

A. L. C. et J. C. R. H. :
Laboratoire
de Chimie organique physique;

C. L. :
Laboratoire
de Chimie Macromoléculaire,
Université de Lille,
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réduction électrochimique et par les sels chromeux des acides picolylaminodiacétiques.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Pierre Gouzerh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les acides picolylaminodiacétiques peuvent être réduits par voie chimique ou électrochimique avec coupure de la liaison C—N extracyclique; la réduction par les sels chromeux conduit à des composés organochromiques.

Dans le cadre d'une étude des complexes de chrome avec les dérivés de l'acide aminodiacétique $HN(CH_2CO_2H)_2$ (I), les acides picolylaminodiacétiques (II), (III) et (IV) se distinguent par la propriété d'être assez facilement réduits, par voie chimique ou électrochimique. Nous décrivons ici leur réduction électrochimique et par les sels chromeux.

$-CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ $-CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ $[HO_2CCH_2N-CH_2N(CH_2CO_2H)_2]Cl$

H_2L_o (II) H_2L_m (III) $(H_3L_p)Cl$ (IV)

Ils ont été obtenus par action du monochloracétate de sodium sur les picolylamines, en milieu faiblement alcalin (pH ∾ 8) et séparés, soit directement après acidification à pH 2 [H_2L_0 ([1]), ([2]) et $(H_3L_p)Cl$], soit par l'intermédiaire du complexe de cuivre, traité ensuite par H_2S [H_2L_0 ([2]) et H_2L_m].

Comportement électrochimique des acides picolylaminodiacétiques. — Comme les picolylamines dont ils dérivent ([3]), les acides picolylaminodiacétiques sont réductibles à l'électrode à goutte. La facilité de réduction décroît dans l'ordre :

$$(IV) > (II) > (III).$$

En milieu acide, (II) et (IV) sont l'un et l'autre caractérisés par une vague de diffusion notée A. Les $E_{1/2}$ sont égaux à — 1,00 et — 1,29 V/E.C.S. à pH 5. La réduction sur cathode de mercure montre que A correspond à l'échange de 2 e^- et qu'il y a rupture de la liaison C—N. Dans HCl 1 M les réactions s'écrivent :

$$-CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2H)_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow \overset{+}{N}H-CH_3 + H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2$$

(II) (V) (I)

$$HO_2CCH_2\overset{+}{N}-CH_2\overset{+}{N}H(CH_2CO_2H)_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow HO_2CCH_2\overset{+}{N}-CH_3 + H_2\overset{+}{N}(CH_2CO_2H)_2$$

(IV) (VI)

Le comportement se modifie en milieu alcalin : pour (II), A reste de hauteur constante jusque pH 6,50, puis décroît et s'annule vers pH 9 (*fig.* 1). Pour (IV), A diminue à partir de pH 8 au profit d'une vague B plus négative, la somme A + B restant constante et égale à 2 e^- (*fig.* 1 et 2); B est suivie d'une vague D due à la réduction de (VI). Les variations des hauteurs de A et B en fonction du pH (*fig.* 1) sont typiques d'une cinétique de recombinaison de H^+.

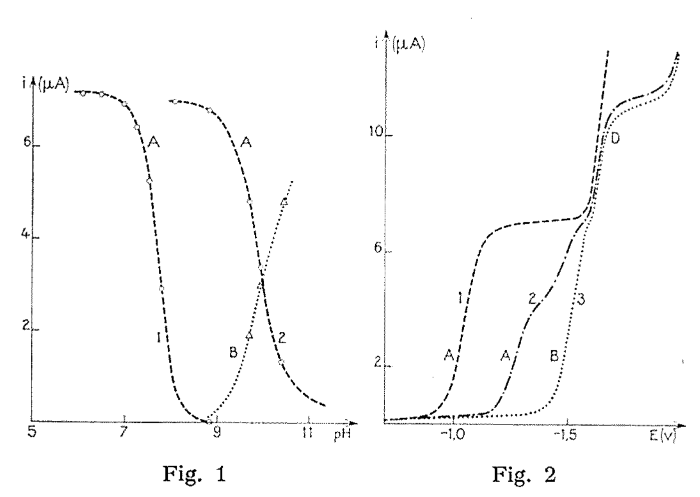


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations, en fonction du pH, de la hauteur de la vague A de H_2L_0 (1), et des hauteurs des vagues A (2) et B de (H_3L_p) Cl [$c = 10^{-3}$ M; $\mu = 0{,}5$ (NaCl); $\theta = 20^oC$].

Fig. 2. — Polarogrammes de (H_3L_p) Cl en fonction du pH, (1) pH 5,50; (2) pH 10; (3) NaOH N.

Le comportement polarographique de (III) est compliqué par l'existence d'une vague catalytique de réduction de H^+; au-dessus de pH 4 on distingue cependant une vague de type analogue à A.

Réduction par les sels chromeux. — Alors que les complexes de Cr(II) avec les acides aminés sont généralement bleu violacé et très oxydables, l'addition de Cr^{2+} à un excès de (II) ou de (IV) donne une solution rouge violacé stable à l'air. L'étude de ces systèmes a montré que leur comportement particulier résulte de la réduction de (II) et (IV) par Cr^{2+}.

1. A pH 2, de la solution rouge violacé obtenue par addition de Cr^{2+} à (II), on sépare successivement, par résine cationique, $CrL_0(H_2O)_2^+$ élué par $HClO_4$ M et un composé rouge, élué par $HClO_4$ 2 M dont le spectre (*fig.* 3) et le polarogramme (*fig.* 4) sont identiques à ceux du composé organochromique (VII) obtenu par Johnson et coll. [4] dans la réduction de la bromométhyl-2 pyridine par Cr^{2+} : le spectre est notamment caractérisé par une forte bande d'absorption à 315 nm; le polaro-

gramme présente une vague bien définie ($E_{1/2}$ = — 0,45 V dans $HClO_4$ 4 M) de réduction en Cr^{2+} et 2-picoline (V).

$C_5H_4NH^+$—$CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$ (VII) $C_5H_4NH^+$—$CH_2Cr(L_0)H_2O$ (VIII)

2. A pH > 4 on obtient un composé (VIII), distinct de (VII), quoique de spectre voisin; l'allure du spectre permet d'envisager la présence d'une liaison Cr—C. Moins stable que (VII), (VIII) n'a pu être isolé à l'état pur : il se forme également par réaction entre (VII) et H_2L_0 à pH > 4, ce qui suggère qu'il dérive de (VII) par coordination de L_0^{2-}.

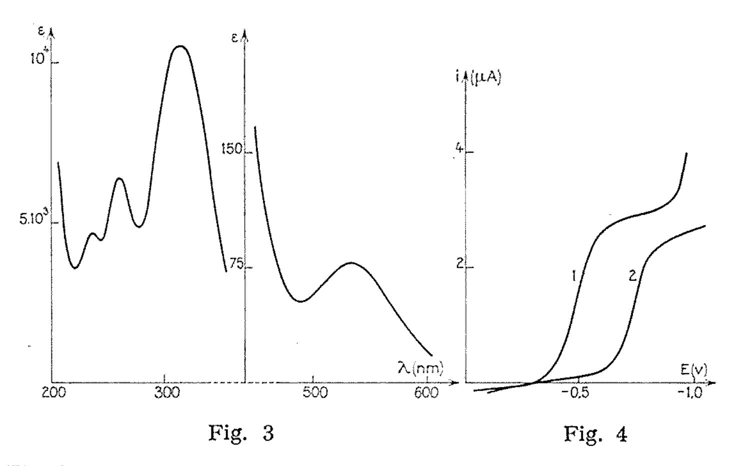


Fig. 3   Fig. 4

Fig. 3. — Spectre visible et ultraviolet de (VII) dans $HClO_4$ 2 M.

Fig. 4. — Comportement polarographique de (VII) $c = 10^{-3}$ M.
(1) $HClO_4$ 4 M; (2) tampon acétate (pH 4,20).

La formation de ces organochromiques procède par l'intermédiaire du complexe $Cr^{II}L_0$ qui, trop réactif pour être isolé en milieu acide, peut être mis en évidence en milieu alcalin : l'addition de Cr^{2+} à un excès de (II) entre pH 8 et 9 donne une solution jaune, très oxydable; le polarogramme présente une vague d'oxydation réversible, de $E_{1/2}$ = — 1,25 V à pH 8,50.

Le comportement du système Cr^{2+}-H_2L_0 peut être expliqué par le schéma suivant :

$$Cr^{2+} + H_2L_0 \rightleftharpoons Cr^{II}L_0 + 2H^+$$

$$Cr^{II}L_0 + H_2L_0 + 2H^+ \longrightarrow C_5H_4NH^+\text{—}\dot{C}H_2\ (R^{\bullet}) + Cr^{III}L_0(H_2O)_2^+ + HN(CH_2CO_2H)_2$$

$$Cr^{2+} + R^{\bullet} \longrightarrow (VII)$$

$$Cr^{II}L_0 + R^{\bullet} \longrightarrow (VIII)$$

3. Le comportement de (IV) vis-à-vis de Cr^{2+} est analogue à celui de (II). A pH 2, on isole l'organochromique (IX) dont le spectre et le polarogramme sont voisins de ceux du composé (X) préparé par Johnson et coll. ([4]).

$HO_2CCH_2\overset{+}{N}C_5H_4-CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$ (IX)

$H\overset{+}{N}C_5H_4-CH_2Cr(H_2O)_5^{2+}$ (X)

$HO_2CCH_2\overset{+}{N}C_5H_4-CH_2Cr(L_p)(H_2O)_2$ (XI)

En tampon acétique on obtient un second composé, de formule probable (XI), qui se forme également dans la réduction chimique (par Cr^{2+}) ou électrochimique du complexe $Cr^{III}(L_p)_2^-$.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

([1]) P. Souchay, N. Israily et P. Gouzerh, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3917.
([2]) H. Irving et J. J. R. F. Da Silva, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 945.
([3]) J. Volke, R. Kubíček et F. Šantavy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 1960, p. 871.
([4]) R. G. Coombes, M. D. Johnson et N. Winterton, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 7029.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie IV
associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelles transformations polymorphiques et diagramme de phase sous pression du disilicate de thulium* $Tm_2Si_2O_7$. Note (*) de Mmes **Geneviève Bocquillon**, **Christiane Loriers-Susse**, MM. **Michel Dellalian** et **Jean Loriers**, présentée par M. Jean Wyart.

Des traitements thermiques sous haute pression ont permis de préparer à partir de la phase β monoclinique du disilicate de thulium $Tm_2Si_2O_7$ une forme haute température γ monoclinique et une nouvelle forme X inconnue dans les disilicates de la série $Ln_2Si_2O_7$. On a déterminé les domaines de formation sous pression des formes γ, X et de la forme triclinique α obtenue précédemment, ainsi que les paramètres cristallographiques des formes α et γ. Les transformations $\beta \rightarrow \alpha$ et $\beta \rightarrow \gamma$ s'accompagnent d'une augmentation de densité de 9 et 2 % respectivement.

A pression ordinaire les variétés α et X sont stables jusqu'à 900°C, température au-dessus de laquelle elles se retransforment en variété β.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le polymorphisme des disilicates de terre rare pouvait être étendu aux trois derniers éléments de la série, le thulium, l'ytterbium et le lutécium, par un traitement thermique sous haute pression. Rappelons que dans le cas de $Tm_2Si_2O_7$, la forme β monoclinique est la seule qui ait été préparée à l'état pur à pression atmosphérique [2]. Une transformation β-monoclinique $\rightarrow$ α-triclinique avait été obtenue pour ce composé à 57 kbar et 900°C [1]. En poursuivant nos essais dans un intervalle plus étendu de pression et de température (0-60 kbar, 650-1200°C), nous avons observé deux nouvelles variétés polymorphiques γ et X dont nous avons déterminé les domaines de formation respectifs sous pression.

Les essais ont été effectués dans un appareil de type belt par une méthode décrite précédemment [(1), (3)] en partant de la forme β monoclinique préparée à pression atmosphérique à partir du mélange des oxydes chauffés à 1400°C.

Le diagramme de phase obtenu est représenté sur la figure. Il montre l'existence de quatre variétés allotropiques α, β, γ et X; la phase γ est identique à la phase monoclinique de haute température des disilicates des éléments voisins [2], mais la forme X est différente des sept variétés allotropiques déjà mises en évidence dans la série des disilicates $Ln_2Si_2O_7$. La ligne en pointillé indique la limite de transformation de la phase de départ β : aux températures situées au-dessous de cette ligne il ne se produit pas de transformation décelable pendant la durée du traitement (1 h). On voit que la pression abaisse très nettement le seuil de transformation qui passe de 1000°C pour la pression atmosphérique à 600°C pour 60 kbar. Les symboles utilisés n'indiquent pas nécessairement une transformation complète mais correspondent à la phase prépondérante dans le produit traité. D'autre part comme les transformations ont toujours lieu au cours du chauffage, les frontières X — α, β — γ et α — γ peuvent se trouver déplacées vers les hautes températures par rapport aux frontières d'équi-

libre thermodynamique. Leurs pentes peuvent également être légèrement différentes de celles données par la formule de Clapeyron $dT/dP = \Delta V/\Delta S$ à cause de la variation de l'hystérésis avec la température. On remarque toutefois que le signe de dT/dP que l'on peut prévoir pour les frontières

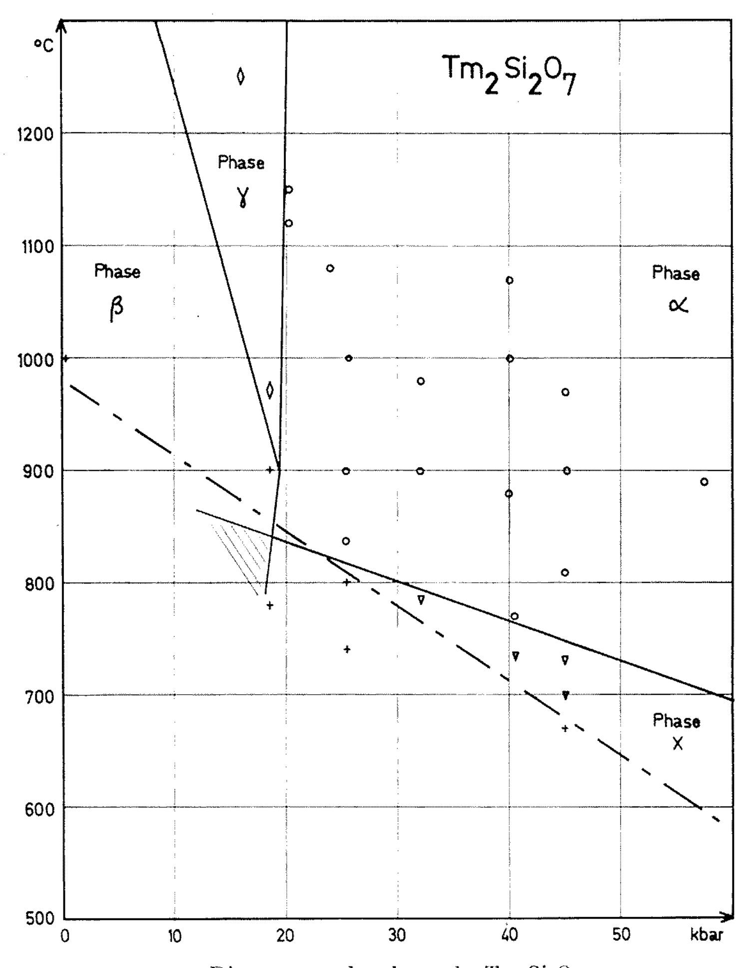


Diagramme de phase de $Tm_2Si_2O_7$.
La frontière X — β se situe dans l'angle hachuré.

entre les phases α, β et γ par analogie avec la succession des densités et des températures de transformation dans les silicates voisins (²) est respecté. On a en effet $\rho_\alpha > \rho_\gamma > \rho_\beta$ et $S_\gamma > S_\beta > S_\alpha$ c'est-à-dire $(dT/dP)_{\beta-\alpha} > 0$, $(dT/dP)_{\beta-\gamma} < 0$ et $(dT/dP)_{\alpha-\gamma} > 0$.

L'apparition de la forme monoclinique γ sous pression n'est pas surprenante puisque sa densité est supérieure à celle de la forme β (*cf.* ci-après). On voit sur la figure qu'au voisinage de 20 kbar elle se forme à des températures nettement plus basses que pour les silicates homologues à

pression atmosphérique (960°C pour $Tm_2Si_2O_7$ au lieu de 1350°C pour $Er_2Si_2O_7$ et 1300°C pour $Ho_2Si_2O_7$).

Le diagramme définit par ailleurs le domaine de formation de la phase triclinique α qui se situe en première approximation au-dessus de 20 kbar. Contrairement à ce qu'on pouvait prévoir par extrapolation des températures de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à pression ordinaire dans la série des silicates $Ln_2Si_2O_7$ (2), il apparaît que la forme de basse température n'est pas la forme α mais la forme X dont le domaine d'existence est situé au-dessous de la ligne 840°C-19 kbar, 700°C-60 kbar.

Pour γ-$Tm_2Si_2O_7$ on a indexé les diagrammes de rayons X par comparaison à celui de $Ho_2Si_2O_7$ et on a calculé les paramètres par un programme d'affinement sur ordinateur à partir de 11 raies. On a obtenu :

$$a = 5,54_3 \text{ Å}, \quad b = 10,77_7 \text{ Å}, \quad c = 4,68_0 \text{ Å}, \quad \beta = 96,10°,$$

ce qui donne une densité de 6,04 g/cm³ alors que la densité de la forme β est de 5,91 g/cm³. Pour α-$Tm_2Si_2O_7$ on a effectué l'indexation par comparaison avec α-$Dy_2Si_2O_7$ et calculé les paramètres à partir des raies $d_{0\bar{2}2}$, d_{202}, $d_{10\bar{3}}$, d_{103}, d_{122} et $d_{03\bar{1}}$. On a obtenu :

$$a = 6,62 \text{ Å}, \quad b = 6,57 \text{ Å}, \quad c = 12,02 \text{ Å},$$
$$\alpha = 94,4°, \quad \beta = 92,5°, \quad \gamma = 91,4°,$$

ce qui correspond à une densité de 6,45 g/cm³.

Une étude est en cours afin de déterminer la structure de la forme X. Par l'examen du diagramme de phase on peut déjà prévoir que sa densité est comprise entre celles des phases α et β, l'ordre d'apparition des trois formes à température fixe étant $\beta \rightarrow X \rightarrow \alpha$. Par analogie avec des travaux en cours sur $Lu_2Si_2O_7$, on a en effet pu assigner un signe positif à la pente de la frontière X — β qui pour $Tm_2Si_2O_7$ ne peut être déterminée pour une raison de cinétique de transformation.

Les formes α et X de $Tm_2Si_2O_7$ sont stables à pression atmosphérique jusqu'à 900°C, ainsi que nous l'ont montré des recuits successifs de deux jours effectués par paliers de 100°C. Au-dessus de 1000°C elles se retransforment en phase β. La température de ce seuil de retransformation est en accord avec les observations faites sous pression (ligne pointillée du diagramme) et avec la température minimum de synthèse de β-$Tm_2Si_2O_7$ à pression atmosphérique (2).

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) G. Bocquillon, N. Damaniova, C. Loriers-Susse et J. Loriers, *Comptes rendus*, 272, série C, 1972, p. 99.
(2) J. Felsche, *J. Less-Common Metals*, 21, 1970, p. 1-14.
(3) G. Bocquillon, C. Susse et B. Vodar, *Rev. int. Hautes Temp. et Réfr.*, 5, 1968, p. 247.

Laboratoire des Hautes Pressions,
Laboratoire des Terres Rares,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE. — *Identification des aérosols produits par photolyse en présence d'anhydride sulfureux.* Note (*) de Mme **Yveline Bourbigot** née **Daix**, MM. **Jean Bricard**, **Guy Madelaine** et **Dominique Vigla**, présentée par M. Henri Moureu.

On détermine par difffraction électronique la nature chimique des aérosols produits par photolyse dans différentes conditions. On met ainsi en évidence la formation de sulfate acide de nitrosyle dans la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique dans l'air.

Au cours d'expériences précédemment décrites [(1), (2), (3)], on a précisé le mécanisme de formation des noyaux de condensation produits par photolyse dans l'air atmosphérique exempt d'aérosol et dans diverses atmosphères contrôlées. On se propose dans le présent travail de déterminer la nature chimique de l'aérosol ainsi créé.

Nous avons utilisé le montage expérimental suivant.

L'enceinte de réaction est une chambre sphérique en acier inoxydable de 200 l de volume. L'irradiation est obtenue avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression dont le spectre comporte une composante continue importante, les radiations de longueurs d'onde inférieures à 3 000 Å étant éliminées par un hublot en « pyrex » (épaisseur : 16 mm). Le gaz porteur est de l'azote pur (pureté supérieure é 99,998 %), les concentrations en SO_2 et NO_2 étant de l'ordre de 0,5 cm^3/m^3. Étant donné la très faible masse de produit formé, les techniques d'analyse microphysique où microchimique s'avèrent inefficaces; nous avons utilisé la diffraction électronique. Les échantillons à analyser étaient prélevés par précipitation thermique directement sur une grille de microscope recouverte d'une membrane de Formwar et d'une couche de carbone vaporisée sous vide. Nous avons pris les précautions suivantes : d'une part, durant l'intervalle de temps séparant le prélèvement de l'observation, réduit au minimum, les échantillons étaient conservés en atmosphère sèche. D'autre part, les particules se décomposant très rapidement sous le faisceau d'électrons, l'observation était réalisée en balayant systématiquement la surface de la grille. On utilisait une tension d'accélération de 100 kV et on réduisait au maximum l'intensité. Les diagrammes ainsi obtenus (une vingtaine) n'ont pu être identifiés directement à l'aide des tables ASTM (4) (American Society for Testing Materials). Étant donné les produits en présence, on a pensé que la formation de SO_4HNO était à rechercher à cause de la présence de traces de vapeur d'eau dans les impuretés des gaz utilisés. Pour vérifier ceci, on a produit ce composé dans une enceinte de laboratoire par réaction de SO_2 sur HNO_3 [(5), (6)]. On a prélevé le composé obtenu et observé son diagramme de diffraction. Sur ce diagramme de référence, on a pu relever nettement 13 anneaux bien distincts correspondants à des distances

réticulaires comprises entre 5 et 1 Å environ. On a analysé 20 diagrammes exploitables provenant d'une dizaine d'expériences et, dans tous les cas, la comparaison de ces diagrammes avec ceux que nous avons obtenus à partir des particules de photolyse, nous a permis de conclure que les deux produits étaient de même nature.

La figure 1 représente un échantillon des particules captées et la figure 2 représente le diagramme de diffraction correspondant à ces particules. Il en résulte que dans une atmosphère d'azote pur et sous irradiation, les réactions du peroxyde d'azote sur l'anhydride sulfureux conduisent à la formation d'un aérosol relativement stable de sulfate acide de nitrosyle. Ces réactions pouvant se produire dans l'atmosphère, nous avons recherché s'il existait des particules semblables dans l'air naturel.

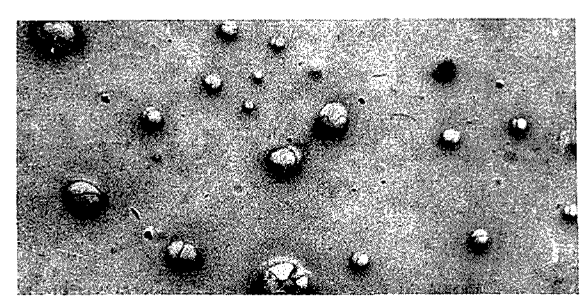


Fig. 1

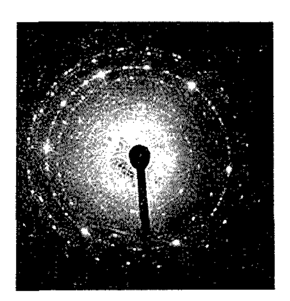


Fig. 2

Fig. 1. — Particules obtenues par photolyse.

Fig. 2. — Diagramme de diffraction.

Les prélèvements et l'observation au microscope électronique ont été faits de la même façon que ci-dessus. Plusieurs séries d'expériences ont été faites en prélevant les particules formées :

1° dans une enceinte en « plexiglas » à partir d'air naturel filtré;

2° dans une enceinte en « plexiglas » à partir d'air naturel filtré enrichi soit en SO_2, soit en ammoniac, soit avec les deux gaz;

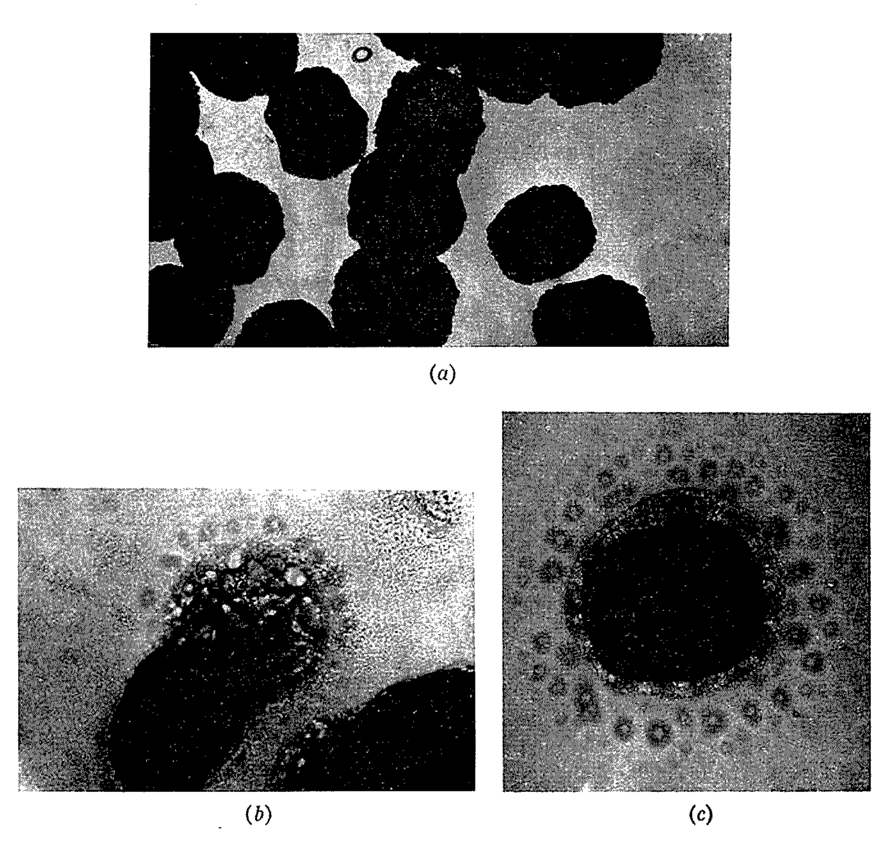
3° directement dans l'atmosphère.

Dans les deux premiers cas, l'enceinte était soumise à l'irradiation solaire.

Les résultats obtenus ont été les suivants.

Dans les trois cas, on a observé la présence de particules de sulfate d'ammonium, confirmant les résultats déjà obtenus par Junge [7] et Heard et Wiffen [8]. Les diagrammes obtenus sont en très bon accord avec les valeurs données par l'Index ASTM et l'identification ne fait aucun doute. On a également caractérisé la présence de sulfate de calcium en quantité appréciable bien qu'apparemment inférieure au sulfate d'ammonium.

En outre, parmi les 175 prélèvements effectués, aussi bien dans l'enceinte de réaction que directement sur l'air atmosphérique, nous avons pu caractériser dans 41 échantillons la présence de sulfate acide de nitrosyle et de $S_2O_7(NO)_2$ identifié grâce au diagramme donné par la littérature [9]. Toutefois, on a remarqué l'absence de ces corps quand l'air était enrichi en NH_3.



(*a*)

(*b*) (*c*)

Fig. 3. — Transformation du sulfate acide de nitrosyle en acide sulfurique : (*a*) produit initial; (*b*) étape intermédiaire; (*c*) produit final.

Ainsi, au cours de la transformation de SO_2 dans l'air par photolyse, il peut apparaître du sulfate acide de nitrosyle. Toutefois, l'absence de ce dernier, lorsqu'on opère en présence d'ammoniac, indique que le sulfate d'ammonium formé peut prendre naissance, soit à partir du sulfate de nitrosyle, soit à partir de l'acide sulfurique formé par son intermédiaire L'expérience en atmosphère contrôlée montre que, même en concentration comparable à celle que l'on observe dans l'atmosphère, SO_2 et NO_2 peuvent conduire à la formation de ce composé. L'instabilité relative de ce corps fait qu'en présence de vapeur d'eau et d'autres impuretés de l'air, on

observe sa transformation en sulfate. Sous forme d'aérosol, la transformation de sulfate acide de nitrosyle en acide sulfurique a pu être mise en évidence au laboratoire de la façon suivante.

Malgré les précautions prises entre le prélèvement et l'observation, on observait une certaine proportion d'aérosol non cristallisé. En laissant volontairement une grille de prélèvement à l'air libre pendant quelques minutes, la proportion de particules cristallisées diminue. Une technique spécifique d'identification de microgouttelettes d'acide sulfurique est la faculté de donner naissance, après avoir été recouverte d'un film de carbone, à une série de gouttelettes satellites (10). Cette évolution, qui dure en moyenne quelques minutes, est illustrée par les figures 3 *a*, *b*, *c* obtenues à partir des particules prélevées.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) G. Medelaine, *Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1968.

(2) J. Bricard, M. Cabane, G. Madelaine et D. Vigla, *Comptes rendus*, 271, série C 1970, p. 787.

(3) J. Bricard, M. Cabane, G. Madelaine et D. Vigla, *J. Coll. and Int. Sc.*, 39, 1972, p. 42.

(4) *Index ASTM, did to the powder diffraction*, sile 1967, ASM Publication P. D. 1. S. 17 K.

(5) P. Pascal, *Traité de Chimie générale*, X, 1961, p. 355.

(6) *Gmelin's Handbuch*, 9 B 3, 1966, p. 1640.

(7) C. Junge, *Tellus*, 5, 1953, p. 1.

(8) M. J. Heard et R. Wiffen, *Atm. Env.*, 3, 1969, p. 337.

(9) K. Stopperka et V. Grove, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 23.

(10) E. R. Frank, J. P. Lodge, *J. Microscopie*, 6, n° 4, 1967, p. 449.

J. B. : *Laboratoire de Physique des Aérosols, Faculté des Sciences de Paris,* Tour 25, 11, *quai Saint-Bernard,* 75005 *Paris;*

Y. B., G. M., D. V. : *DPr/Steppa, Commissariat à l'Énergie atomique, Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses,* B. P. n° 6, 92260 *Fontenay-aux-Roses.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse d'un nouveau système électronique du radical* P_2^+. Note (*) de MM. **Jean Brion, Jacques Malicet** et **Henri Guenebaut**, transmise par M. Georges Champetier.

Quatre bandes d'un système attribuable à P_2^+ sont observées et analysées. La nature de la transition est déterminée ($D\ ^2\Pi - X\ ^2\Pi$). Les quatre bandes sont rattachées au sous-système $D\ ^2\Pi_{3/2} - X\ ^2\Pi_{3/2}$. Plusieurs constantes vibrationnelles et rotationnelles sont calculées.

L'analyse de l'ensemble des bandes observées de la transition $C\ ^3\Pi_u$-$B\ ^3\Pi_g$ du radical P_2 [(1), (2)] nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de bandes situées dans le même domaine spectral (4 900-6 900 Å environ) et ne s'intégrant pas dans le schéma vibrationnel correspondant. Quatre de celles-ci, dégradées vers le rouge, ont pu être attribuées au radical P_2^+ et présentent une tête peu marquée aux longueurs d'onde suivantes : 5 627,4, 5 776,1, 6 003,6 et 6 247,6 Å environ. Elles appartiennent à une nouvelle transition $D\ ^2\Pi - X\ ^2\Pi$, dont la nature a été déterminée grâce aux deux remarques suivantes :

— Pour l'état inférieur : la concordance entre les données rotationnelles ($\Delta_2 F''(J)$) et vibrationnelles ($\Delta G''(v+1/2)$) et celles que nous possédons par ailleurs [(3), (4)] sur l'état fondamental du radical P_2^+ permet d'identifier sans ambiguité cet état ($X\ ^2\Pi$).

— Pour l'état supérieur : à notre connaissance, celui-ci ne donne lieu à aucune autre transition connue. L'absence de raies Q d'intensité convenable dans nos spectres montre qu'il s'agit également d'un état $^2\Pi$ (condition $\Delta\Lambda = 0$ satisfaite).

Tableau I

v' v''....	0	1	2	3
0............	–	17 307,8	16 652,0	16 001,7
1............		17 765,1	–	–

Résultats. — Le classement vibrationnel que nous proposons (tableau I) est le seul qui rende compte de façon convenable des données déduites des analyses rotationnelles. Il apparait que les quatre bandes observées, qui s'intègrent dans un seul schéma de Deslandres, appartiennent au même sous-système. La comparaison avec les $\Delta_2 F''(J)$ correspondants de la transition $C\ ^2\Pi_{3/2} - X\ ^2\Pi_{3/2}$ et surtout l'absence de dédoublement Λ mesurable permettent d'identifier ce sous-système ($D\ ^2\Pi_{3/2} - X\ ^2\Pi_{3/2}$).

Pour l'état inférieur, la numérotation vibrationnelle, déduite de Narasimham (4) attribue la valeur $v'' = 1$ au premier niveau que nous avons mis en évidence. Pour l'état supérieur, nous avons fixé arbitrairement à zéro la valeur de v' pour le plus bas niveau de vibration observé.

TABLEAU II

	$\nu_0 = 17\,765,1$		$\nu_0 = 17\,307,8$		$\nu_0 = 16\,652,0$		$\nu_0 = 16\,001,7$	
	R	P	R	P	R	P	R	P
10,5...	17 763,52	753,89	–	–	–	–	16 000,64	991,05
11,5...	762,68	752,22	17 305,67	295,11	–	–	15 999,92	989,44
12,5...	761,78	750,38	304,68	293,30	–	637,90	999,10	987,75
13,5...	760,76	748,50	303,72	291,45	–	636,05	998,18	986,00
14,5...	759,50	746,48	302,58	289,47	–	634,08	997,14	–
15,5...	758,25	744,29	301,32	287,30	–	632,04	996,01	982,04
16,5...	756,86	742,06	299,99	285,14	–	629,93	994,77	979,95
17,5...	–	739,70	298,59	282,88	–	627,64	993,44	977,71
18,5...	753,75	737,24	297,04	280,43	16 641,88	625,31	992,01	975,47
19,5...	752,02	734,64	295,39	277,91	640,29	622,83	990,49	973,01
20,5...	750,21	731,92	293,63	275,30	638,59	620,25	988,85	–
21,5...	748,23	729,16	291,80	272,57	636,81	617,58	987,11	967,90
22,5...	746,21	726,32	289,81	269,74	634,87	614,81	985,27	965,19
23,5...	744,06	723,24	287,71	266,75	632,88	611,93	983,33	962,39
24,5...	741,78	720,13	285,51	263,65	630,77	608,93	981,29	959,48
25,5...	739,41	716,88	283,19	260,54	628,56	605,86	979,15	956,46
26,5...	736,94	713,54	280,82	257,29	626,21	602,66	976,91	–
27,5...	734,35	710,09	278,33	253,87	623,80	599,36	974,57	–
28,5...	731,64	706,49	275,67	250,35	621,26	595,96	972,13	946,82
29,5...	728,82	702,80	272,93	246,81	618,64	592,46	969,58	943,41
30,5...	725,88	699,04	270,17	243,08	615,88	588,86	966,93	939,89
31,5...	722,92	695,13	267,20	239,29	–	585,12	964,18	936,27
32,5...	719,70	691,11	264,20	235,39	610,09	581,33	961,33	932,54
33,5...	716,46	687,00	260,99	231,36	607,03	577,41	958,38	928,74
34,5...	713,09	682,77	257,74	227,23	603,88	573,38	955,31	924,81
35,5...	709,61	678,48	254,38	223,00	600,62	569,26	952,17	920,80
36,5...	706,04	674,03	250,90	218,65	597,29	565,04	948,92	916,66
37,5...	702,33	669,45	247,30	214,21	593,81	560,70	945,56	912,46
38,5...	698,54	664,78	243,63	209,66	590,23	556,22	942,11	908,13
39,5...	694,60	660,02	239,83	204,99	586,52	551,72	938,58	903,74
40,5...	690,58	655,12	235,92	200,15	582,78	547,04	934,89	899,18
41,5...	686,45	650,13	231,92	195,35	578,91	542,30	931,12	894,59
42,5...	682,18	645,03	227,84	190,35	574,93	537,47	927,29	889,83
43,5...	677,85	639,81	223,58	185,23	–	532,49	923,29	885,01
44,5...	673,37	634,50	219,25	180,08	566,61	527,35	919,26	880,07
45,5...	668,77	629,05	214,82	174,78	562,28	522,28	915,06	875,04
46,5...	664,14	623,52	210,29	169,39	557,84	516,97	910,81	869,90
47,5...	659,29	617,86	205,64	163,86	553,36	511,60	906,43	864,68
48,5...	654,38	612,11	200,85	158,20	548,75	506,10	901,96	859,34
49,5...	649,44	606,25	196,00	152,55	544,03	500,96	897,40	853,92
50,5...	644,27	600,24	191,03	146,64	539,20	494,85	892,71	848,36
51,5...	639,06	594,17	185,89	140,73	534,29	–	887,96	842,73
52,5...	633,75	587,94	180,72	134,65	529,23	–	883,06	837,02
53,5...	628,21	581,70	–	–	524,10	–	878,09	831,17
54,5...	622,66	575,22	–	–	518,83	–	873,02	825,24
55,5...	616,97	568,88	–	–	–	–	867,77	819,15
56,5...	611,18	562,02	–	–	–	–	862,53	813,05
57,5...	605,35	555,39	–	–	–	–	857,15	806,79
58,5...	599,26	548,39	–	–	–	–	851,66	800,49
59,5...	593,13	–	–	–	–	–	846,09	–
60,5...	586,90	534,32	–	–	–	–	840,39	–

TABLEAU III

	Constantes vibrationnelles		Constantes rotationnelles B_v	D_v
État supérieur : $D\ ^2\Pi_{3/2}$	$\Delta G'(1/2) = 457,3$	$v' = 0$:	0,2185	$2,3.10^{-7}$
		$v' = 1$:	0,2170	$2,5.10^{-7}$
État inférieur : $X\ ^2\Pi_{3/2}$	$\omega''_e = 666,8$	$v'' = 1$:	0,2720	$2,2.10^{-7}$
	$\omega''_e x''_e = 2,75$	$v'' = 2$:	0,2705	$2,2.10^{-7}$
		$v'' = 3$:	0,2690	$2,3.10^{-7}$

Nous avons regroupé (tableau II) les identifications rotationnelles des quatre sous bandes et (tableau III) les valeurs des constantes déduites des analyses précédentes.

Dans le but de présenter un travail plus complet sur le radical P_2^+, nous avons décidé de reprendre l'étude des systèmes déjà connus, et dans le cadre de ce nouveau système, nous cherchons actuellement dans les enregistrements que nous possédons un certain nombre de bandes appartenant au second sous-système ($D\ ^2\Pi_{1/2} - X\ ^2\Pi_{1/2}$). La superposition, déjà signalée, dans ce domaine, d'un grand nombre de bandes appartenant à différents systèmes des radicaux P_2 et P_2^+ rend ce travail particulièrement difficile.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) J. BRION, J. MALICET et J. MONGIN, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 127.
(2) J. BRION, M. DA PAZ, J. MONGIN et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 999.
(3) J. BRION, J. MALICET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 471.
(4) N. A. NARASUMHAM, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 1242-1249.

Faculté des Sciences
de Reims,
Laboratoire de Chimie physique,
Moulin de la Housse,
B. P. n° 347,
51062 *Reims-Cedex.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres de vibration des iodures de* Co (III) *triéthylènediamine d et dl cristallisés.* Note (*) de Mme **Jacqueline Gouteron-Vaissermann**, présentée par M. René Lucas.

La comparaison des spectres de vibration, obtenus en lumière polarisée sur des lames monocristallines et des monocristaux orientés des formes active et racémique, montre une similitude qu'explique bien l'appartenance des deux formes au même système cristallin.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge de poudres microcristallines de composés du type $[M(en)_3]I_3$ [où M = Co (III), Rh (III), Cr (III) et en = éthylènediamine] nous a révélé des différences entre les spectres d'absorption des formes optiquement actives *d* ou *l* et ceux des formes racémiques *dl*, en particulier dans l'intensité des raies de la région 400 à 600 cm^{-1}, où l'on trouve les vibrations de valence des liaisons métal-azote. L'ion libre en solution $[M(en)_3]^{3+}$ étant identique, qu'il s'agisse d'une forme active ou racémique, ces différences spectrales ne peuvent être dues qu'à la différence de structure cristalline entre les formes *dl* et *d* ou *l*. C'est pourquoi nous avons tenté de relier les spectres aux structures cristallines en étudiant par absorption infrarouge et diffusion Raman, en lumière polarisée, des lames monocristallines et des monocristaux orientés de $[Co(en)_3]I_3$ sous ses formes *d* et *dl*.

Les seules données cristallographiques dont nous disposions étaient les suivantes, données par Jaeger (1) : les deux formes *d* et *dl* cristallisent dans le système orthorhombique avec 1 H_2O, le *dl* appartient au groupe ponctuel D_{2h}; pour le *d*, Jaeger est moins affirmatif, mais propose le même groupe, ce qui est incompatible avec l'activité optique : on doit avoir un des deux sous groupes D_2 ou C_{2v} [Jaeger (1) proposait d'ailleurs la symétrie D_2 pour le composé analogue du Rh isomorphe de celui du Co]. Une étude effectuée au laboratoire par Mme N. Lenain a permis de

Tableau I

Cristal D_{2h}	Ion D_3	Modèle O_h	Ion D_3	Cristal D_2
$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	A_1	$\nu_1\ A_{1g}$	A_1	$A + B_1 + B_2 + B_3$
$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	E	$\nu_2\ E_g$	E	$A + B_1 + B_2 + B_3$
$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$				$A + B_1 + B_2 + B_3$
$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	A_2	$\nu_3\ F_{1u}$	A_2	$B_1 + B_2 + B_3$
$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	E		E	$B_1 + B_2 + B_3$
$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$				$B_1 + B_2 + B_3$

TABLEAU II

$[Co(en)_3]I_3$ *dl*

Absorption			Diffusion				
B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	
–	578 F	576 F	–	–	–	–	ν (M—N) (F_{1u})
564 F	–	562 F	–	–	–	–	
–	556 F	–	–	–	–	–	
–	–	–	517 F	517 f	518 f	517 f	ν (M—N) (A_{1g})
–	–	–	501 f	–	–	–	δ (N—C—C—N) (510)
–	492 F	–	496 f	–	494 f	500 f	
–	458 F	–	456 f	–	–	–	δ (N—C—C—N) (479)
–	–	–	435 f	–	437 m	437 e	ν (M—N) (E_g)
428 F	432 F	432 m	429 m	431 f	430 e	429 f	
364 F	366 F	360 F	365 m	368 f	369 m	366 f	δ (NH_2) (338)
	303 m		303 m	–	304 e	303 m	δ (NH_2) (290)
	–		292 m	292 m	292 f	290 e	
	274 F		275 F	274 m	274 f	274 m	δ (N—M—N)
	–		258 m	261 m	261 f	262 f	

TABLEAU III

$[Co(en)_3]I_3$ *d*

Absorption			Diffusion				
B_1	B_2	B_3	A	B_1	B_2	B_3	
576 F	–	575 F	–	–	–	–	ν (M—N) (F_{1u})
566 m	–	–	–	–	–	–	
–	551 F	–	–	–	–	–	
–	–	–	523 F	523 f	522 f	523 f	ν (M—N) (A_{1g})
–	–	–	505 m	–	–	505 f	δ (N—C—C—N) (510)
490 m	–	490 f	–	493 f	493 f	–	
464 m	464 m	464 m	–	–	–	–	δ (N—C—C—N) (479)
438 F	434 m	436 F	–	437 f	439 m	–	ν (M—N) (E_g)
–	–	–	434 m	–	–	433 m	
368 F	368 m	368 F	370 f	370 f	372 m	370 m	δ (NH_2) (338)
	310 e		309 f	309 f	308 f	–	δ (NH_2) (290)
	280 F		279 F	–	273 m	273 f	δ (N—M—N)
	265 F		260 m	–	264 e	261 f	

préciser, pour chacune des formes, les dimensions de la maille et d'en déduire $Z = 4$ pour la forme *d* et $Z = 8$ pour la forme *dl*. Les résultats obtenus pour la forme *d* ont été confirmés par Kutal et Bailar ([2]) qui

indiquent en outre l'appartenance au groupe d'espace $P_{2_1 2_1 2_1}$, dont le groupe fini isomorphe est D_2. Nous avons retenu cette hypothèse.

Nous avons alors cherché à prévoir le nombre de raies dues aux vibrations de tension ν (M—N) et les représentations irréductibles correspondantes, en partant du modèle octaédrique à six masses de symétrie O_h, comme nous l'avons fait pour les chlorures des mêmes composés [3]. Les ions complexes dont la symétrie à l'état libre est celle du groupe D_3 occupent, aussi bien dans la forme *dl* (groupe ponctuel D_{2h}) que dans la forme *d* (groupe ponctuel D_2), des sites C_1 qui ne possèdent aucune symétrie. On s'attend donc à ce que chaque représentation irréductible de l'ion libre (D_3) induise toutes les représentations irréductibles des groupes facteurs (D_{2h} ou D_2) (tableau I). Les raies les plus intenses en absorption (en diffusion) devant correspondre aux vibrations actives également en absorption (en diffusion) dans le modèle octaédrique, nous n'avons fait figurer que les représentations irréductibles correspondantes.

On constate que le nombre de raies permises est le même pour les deux spectres, les différences ne peuvent provenir que des intensités. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux II et III où les nombres d'onde sont donnés en cm^{-1} avec l'indication de l'intensité de la raie (F : forte; m : moyenne; f : faible; e : épaulement). La dernière colonne indique les attributions proposées et, entre parenthèses, la filiation par rapport au modèle octaédrique ou la position de la bande correspondante dans le spectre du coordinat.

Les attributions sont tout à fait analogues à celles qui concernaient les spectres des chlorures [3]. On reconnaît sans peine la vibration ν (M—N) totalement symétrique dérivée de A_{1g} (O_h) à 517 cm^{-1} de type A_g pour le *dl* et 523 cm^{-1} de type A pour le *d*; c'est la raie la plus intense également du spectre de diffusion de la solution, où elle apparaît fortement polarisée à 528 cm^{-1} de type A_1 (D_3). Les raies observées entre 580 et 550 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de tension ν (M—N) dérivées de F_{1u} (O_h), au nombre de trois, intenses en absorption, absentes en diffusion, comme prévu. Quant aux vibrations dérivées de E_g (O_h), on les situe entre 430 et 440 cm^{-1}; elles apparaissent avec une intensité moyenne en diffusion, mais contrairement à ce qui était prévu on observe également une bande forte en absorption, anomalie déjà observée pour les chlorures. Les vibrations de déformation en phase et en opposition de phase de la chaîne N—C—C—N de l'éthylènediamine, δ (N—C—C—N), se retrouvent à des fréquences notablement inférieures à celles observées dans le cas du coordinat libre. Par contre, les deux déformations de torsion en phase et en opposition de phase du groupement amine δ (NH_2) apparaissent à des fréquences plus élevées que dans l'éthylènediamine libre. Enfin, deux raies intenses entre 260 et 280 cm^{-1} sont très probablement dues aux déformations des liaisons cobalt-azote; l'une d'elles, à 275 cm^{-1}

pour le *dl* et 279 cm^{-1} pour le *d*, correspond à une bande intense, fortement polarisée, donc de type A_1, située à 279 cm^{-1} dans le spectre de diffusion de l'ion libre en solution.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) F. M. JAEGER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 38, 1919, p. 171.
(2) C. KUTAL et J. C. BAILAR Jr, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 119.
(3) J. GOUTERON-VAISSERMANN, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 149.

Département
de Recherches physiques,
Laboratoire associé n° 71,
au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Escalier 22, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comportement mécanique des solutions solides de symétrie cubique centrée, obtenues par addition limitée de titane au fer.* Note (*) de MM. **Patrick Dubots** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, entre 77 et 873 K, des propriétés mécaniques des solutions solides fer-titane met en évidence — en fonction de la teneur croissante en soluté — un adoucissement aux températures inférieures à l'ambiante et un durcissement aux températures supérieures à l'ambiante.

L'effet durcissant d'un soluté métallique a fait l'objet de nombreuses études dans le cas où le métal solvant possède la symétrie cubique à faces centrées [(1), (2), (3)]; par contre, les expériences effectuées avec un métal solvant de symétrie cubique centrée sont relativement plus limitées [(4), (5)]. Nous avons donc cherché à préciser quelque peu ce problème en considérant le comportement mécanique des solutions solides fer-titane entre 77 et 873 K. Compte tenu de la faible solubilité du titane dans le fer, la teneur en cet élément a été limitée à 3 % at. de titane. Les principales impuretés présentes étaient les suivantes (teneurs exprimées en 10^{-6}) :

$$65 < C < 85, \qquad N_2 < 15, \qquad 35 < O_2 < 65.$$

Le fer de base contenait pour sa part les impuretés interstitielles suivantes :

$$C = 40, \qquad N_2 = 10, \qquad O_2 = 310.$$

Les microéprouvettes de traction utilisées ($S = 2\ mm^2$, $L_0 = 15\ mm$) ont été au préalable recuites 4 h à 850°C sous un vide de 10^{-6} Torr; elles présentaient alors une taille moyenne de grain égale à 40 μ. Les essais ont été effectués à l'aide d'une machine « INSTRON » ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3}\ s^{-1}$) équipée, soit d'un dispositif pour traction sous vide et à chaud (6), soit d'un cryostat à vaporisation d'azote liquide (7).

La figure 1 montre un exemple des résultats obtenus en faisant varier respectivement la teneur en soluté et la température d'essai depuis 77 K jusqu'à 275 K. L'addition croissante de soluté provoque un adoucissement (*fig.* 1, zone II) d'autant plus important que la température d'essai est plus basse : il se traduit à la fois sur les variations de la limite élastique et de l'allongement à la rupture.

Par ailleurs, entre 77 et 273 K, on observe une nette discontinuité à la limite élastique (*fig.* 2); d'autre part la rupture se produit après une striction partielle, d'autant plus limitée que la température d'essai est

basse. On notera par contre qu'à 123 K le fer se rompt avant même d'atteindre la limite d'élasticité (*fig.* 2, courbe *a*).

Les métaux de structure cubique centrée — le fer en particulier — présentent une zone de transition ductile-fragile à basse température, phénomène lié à la présence d'interstitiels en partie localisés aux joints de grains. Ceci justifie la variation de la limite élastique pour les teneurs en titane inférieures à 0,5 % (*fig.* 1, zone I) : l'addition de titane au fer

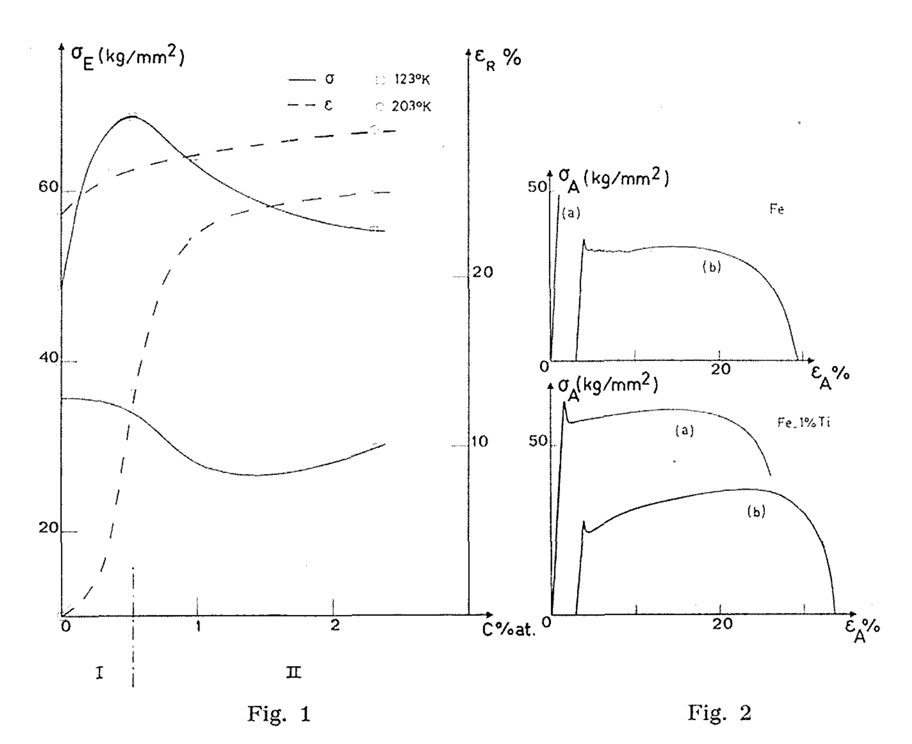


Fig. 1   Fig. 2

Fig. 1. — Influence de la concentration en titane sur la limite élastique et l'allongement à rupture aux températures inférieures à l'ambiante.

Fig. 2. — Exemples de courbes effort-déformation obtenues : (*a*) à 123 K; (*b*) à 203 K.

permet de piéger les interstitiels et diminue ainsi leur effet fragilisant à basse température. Les alliages tendent alors à atteindre leur limite d'élasticité, d'autant plus que la concentration en titane est plus importante.

Pour une teneur en titane supérieure à 0,5 % (*fig.* 1, zone II), on observe en fait un adoucissement des solutions solides formées, fait par ailleurs observé avec d'autres solutions solides de symétrie cubique centrée [([8]), ([9])].

La figure 3 rassemble les résultats obtenus aux températures supérieures à l'ambiante (298-873 K). Dans ce cas on observe également un comportement particulier des solutions solides faiblement chargées en soluté;

au-delà de 0,5 % de titane il y a durcissement dans tout l'intervalle de température exploré. D'autre part si pour le fer de base on observe encore (entre 298 et 523 K) une discontinuité à la limite élastique — suivie d'un palier — il n'en est plus de même pour les alliages considérés, quelles que soient la concentration et la température d'essai; en outre le taux de consolidation augmente sensiblement lorsque la teneur en titane s'accroît; enfin, la rupture se produit après que ce soit développée une striction de 100 %.

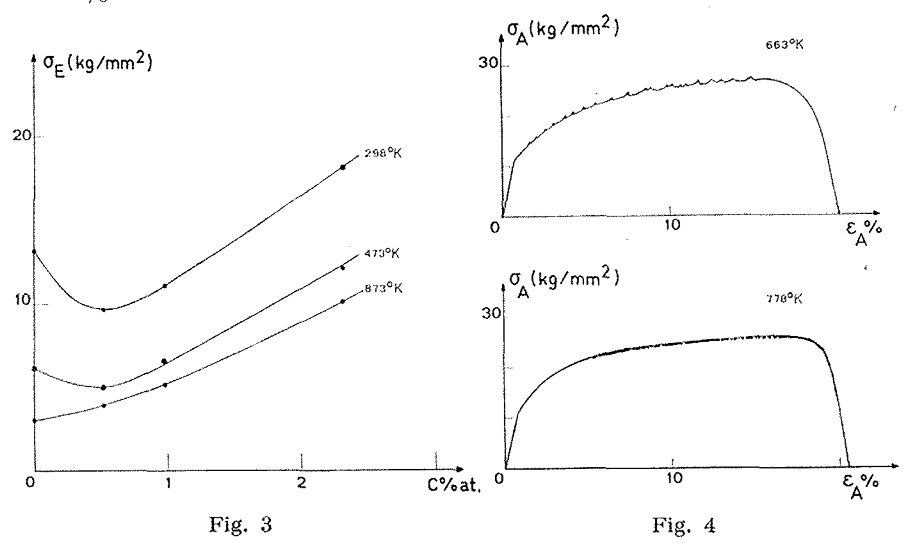


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation de la limite élastique en fonction de la concentration en titane aux températures supérieures à l'ambiante.

Fig. 4. — Exemples de courbes effort-déformation obtenues sur un alliage Fe-2 % Ti à 663 et 778 K.

Aussi bien pour le fer de base que pour chacun des alliages considérés, il existe un intervalle de température dans lequel l'écoulement plastique devient discontinu (*fig.* 4). Ces domaines sont sensiblement les suivants :

Matériau	Fer	Fe-0,5 Ti	Fe-1 Ti	Fe-2 Ti
Intervalle de température (K).....	473-573	653-723	583-783	588-793

Généralement les hachures apparaissent dès que la limite élastique est franchie : elles se situent alors *au-dessus* de la courbe de consolidation; l'amplitude et la période de ces crochets augmentent lorsque la déformation croît; toutefois, l'amplitude des crochets devient plus grande tandis que leur période diminue quand le pourcentage de titane augmente. Pour les alliages les plus chargés, un deuxième type de hachures (d'amplitude plus notable) est observé à partir de 773 K : un écrouissage minimal semble

alors nécessaire à leur apparition et ces hachures se situent *au-dessous* de la courbe de consolidation. Ces discontinuités continuent d'être observées dans le domaine de la striction.

L'interprétation détaillée du comportement des solutions solides Fe-Ti à température supérieure à l'ambiante nécessite donc de pouvoir distinguer entre les rôles respectifs des interstitiels et du soluté. Bien qu'il soit prématuré de conclure actuellement, on peut suggérer les hypothèses suivantes :

— Si le titane piège les interstitiels présents dans le fer, ces derniers ne peuvent plus former d'atmosphères constituant des barrières au mouvement des dislocations, d'où un adoucissement du matériau. La teneur en titane nécessaire pour ainsi piéger les interstitiels serait de 0,15 à 0,20 % ([10]).

— Au-delà d'une certaine teneur en titane (0,5 %), il semble que — les interstitiels n'étant plus libres — on puisse alors effectivement observer l'influence spécifique du soluté ajouté, sur la matrice de fer. A première vue les caractéristiques de l'écoulement plastique discontinu observé semblent présenter certaines analogies avec le comportement des solutions solides cubiques à faces centrées. Dans ce cas cependant il est fait appel au rôle prépondérant des lacunes dont l'énergie de formation est relativement faible, tandis que la valeur de cette même énergie est apparemment plus grande dans le cas des matériaux de symétrie cubique centrée.

Pour pouvoir progresser dans l'analyse des phénomènes étudiés, il conviendra de préciser en particulier les caractéristiques essentielles de ce type de défaut ponctuel dans les alliages considérés.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) R. L. FLEISCHER, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 203.

(2) H. SUZUKI, *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, Ed. J. C. FISCHER and al., Wiley, 1957, p. 36.

(3) R. LABUSCH, *Phys. Stat. Solids*, 41, 1970, p. 659.

(4) S. TAKEUCHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, n° 4, 1969, p. 929.

(5) H. SUZUKI, *Nachr. Gött. Akad. Wiss.*, 1971, n° 6.

(6) F. JEAN-LOUIS, G. CIZERON et J. PERRIER, *Mém. scient. Rev. Met.*, 62, n° 6, 1965, p. 495.

(7) J. F. FRIES et G. CIZERON, *Met. Corr. Ind.*, 539-540, 1970, p. 266.

(8) U. HILDEBRANDT et W. DICKENSCHEID, *Act. Met.*, 19, 1971, p. 49.

(9) R. J. ARSENAULT, *Act. Met.*, 15, 1967, p. 501.

(10) W. C. LESLIE et R. J. SOBER, *Trans. A. S. M.*, 60, 1967, p. 459.

Laboratoire de Métallurgie,
I. N. S. T. N.-C. E. N. de Saclay,
B. P. n° 6,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
Laboratoire de Structure
des Matériaux Métalliques,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 210,
91405 *Orsay.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Contribution à l'étude de l'élasticité sous très faibles contraintes de l'aluminium monocristallin.* Note (*) de MM. **Vladimir Gantchenko**, **Michel Stasi** et **Pierre Azou**, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude de la déformation d'un monocristal d'aluminium dans la direction [112], sous très faibles contraintes (entre 0 et 1,70 N/mm²) a fait apparaître deux comportements : l'un à module décroissant, l'autre à module constant. La limite entre les deux modalités est déterminée par les possibilités d'interaction entre dislocations mobiles et défauts du réseau.

L'élasticité des métaux est une fonction des interactions atomiques de diverses natures assurant la cohésion du solide. L'hypothèse harmonique, souvent utilisée, n'est valable en fait que pour des déformations relatives très faibles. On peut constater que, dans la quasi-totalité des techniques de mesure, les contraintes mises en jeu sont trop élevées et conduisent ainsi à des irréversibilités dues principalement aux défauts des réseaux cristallins. En conséquence la détermination de l'élasticité réelle d'un métal nécessite la mise au point d'une technique expérimentale alliant une très grande sensibilité de mesure à un niveau de déformation relative très faible. Par ailleurs les joints de grains, étant toujours des sources de défauts, détruisent l'élasticité vraie; il est du plus grand intérêt d'opérer avec des monocristaux aussi parfaits que possible.

1. Techniques expérimentales. — Pour éviter ces divers écueils nous avons finalement étudié des monocristaux d'aluminium (pureté 99,99) obtenus par écrouissage critique et recristallisation. Un extensomètre adapté par nos soins permet d'apprécier parfaitement une déformation relative de 3.10^{-7}.

Le module d'élasticité mesuré est le module sécant E_s relatif à la direction [112]. De plus les éventuelles déformations résiduelles après décharge sont déterminées. Pour chaque niveau de contrainte moyenne maximale σ dans l'éprouvette, on mesure les grandeurs de la figure 1.

2. Résultats. — De manière générale on constate, pour des contraintes supérieures à 0,40 N/mm,² que :

— la variation du module sécant, au cours des cycles de charge et de décharge, n'est pas significative pour un niveau fixé de contrainte maximale;

— la déformation résiduelle tend vers zéro dès le deuxième cycle.

L'essai fondamental réalisé sur le cristal d'aluminium a permis d'obtenir les résultats des figures 2 et 3 dans lesquelles sont représentées d'une part la variation du module d'élasticité E_s en fonction de la contrainte moyenne σ et d'autre part la déformation résiduelle cumulée sur les deux flancs de l'éprouvette en fonction de σ. On constate deux régimes différents dans le comportement rhéologique du matériau :

— Pour σ compris entre 0 et 1,00 N/mm², l'inverse du module d'élasticité (*fig.* 2) est une fonction linéaire de σ, $E_s^{-1} = K\sigma + E_0^{-1}$. Il en résulte

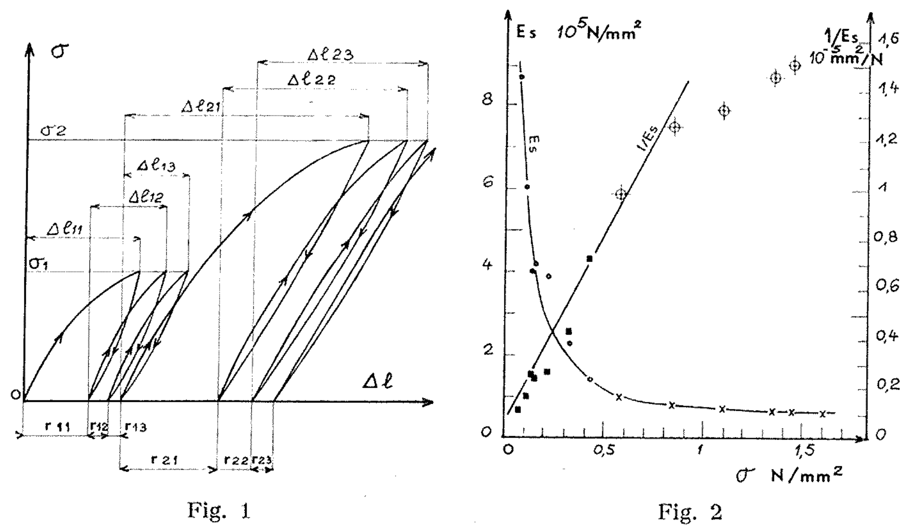


Fig. 1　　　　Fig. 2

Fig. 1

σ : contrainte moyenne dans l'éprouvette; Δl : allongement de la base de mesure l.

Grandeurs mesurées :

Au niveau σ_i : $j^{\text{ième}}$ cycle :

Module sécant { — de mise en charge : $E_{sijc} = \sigma_i/(\Delta l_{ij}/l)$;
— de décharge : $E_{sijd} = \sigma_i/[(\Delta l_{ij} - r_{ij})/l]$.

Allongement résiduel : r_{ij}.

Grandeurs retenues au niveau σ_i :

E_{si1c}, E_{sinc} : module sécant respectivement à la première et à la dernière mise en charge;
E_{si1d}, E_{sind} : module sécant respectivement à la première et à la dernière décharge.

$R_i = \sum_{j=1}^{n} r_{ij}$ (allongement résiduel cumulé au niveau σ_i) sur les cycles effectués :

$$r_{ij} \sim 0, \qquad j \geq 2.$$

Fig. 2

Variation du module sécant E_s avec la contrainte σ. Direction de traction [112].

Symboles : Modules sécants :

● dernière mise en charge; × sans différence significative entre les cycles.

Inverses des modules :

■ dernière mise en charge; -⊕- sans différence significative entre les cycles.

que la courbe de déformation $\sigma = E_s . \varepsilon$ conduit à $\sigma = \varepsilon/(K\,\sigma + E_0^{-1})$. Compte tenu de la grande valeur de E_0, on peut alors admettre que

$$\sigma = \sigma_0\, \varepsilon^{1/2} \qquad \text{avec} \quad \sigma_0 = (K)^{-1/2}.$$

Les valeurs numériques obtenues pour la direction [112] sont :

$$E_0 \sim 1.10^6\ \text{N/mm}^2, \qquad K = 1,5.10^{-5}\ \text{mm}^4/\text{N}^2, \qquad \sigma_0 = 2,6.10^2\ \text{N/mm}^2.$$

— Au-dessus de 1,00 N/mm², le module se maintient à la valeur sensiblement constante $E_c = 70\,400$ N/mm² que l'on peut comparer à la

valeur calculée d'après Lazarus dans la direction [112] : 70 600 N/mm² [1]. Par ailleurs la déformation résiduelle subit un accroissement beaucoup plus rapide lors d'une augmentation de la charge.

3. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — La valeur particulière de 1,00 N/mm², étant obtenue par l'intermédiaire de deux mesures disjointes : module d'élasticité sécant et déformation résiduelle, on peut donc être parfaitement assuré de son existence. Elle apparaît comme la limite entre deux zones à comportement différent.

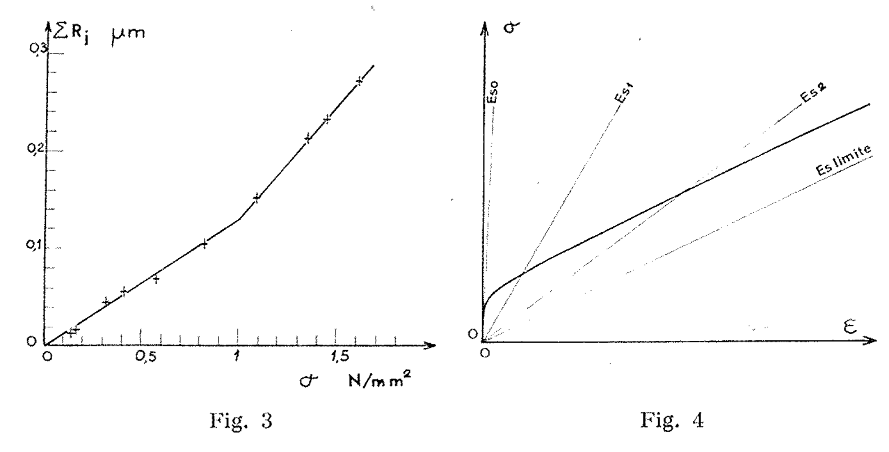


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Courbe des déformations résiduelles cumulées sur les deux flancs. Direction de traction [112]; base de mesure : 51,24 mm. $R_i = \sum_{j=1}^{i} R_j$ (déformation résiduelle cumulée aux niveaux de contrainte $\leq \sigma_i$).

Fig. 4. — Schéma de variation de la contrainte σ en fonction de la déformation ε.

La première, aux très faibles valeurs de la contrainte, dans laquelle au fait principalement élastique, en relation avec le réseau parfait, se superposerait un déplacement limité des dislocations mobiles en accord avec la forme parabolique de la courbe $\sigma = \sigma_0\, \varepsilon^{1/2}$ impliquant une interaction mutuelle partiellement irréversible de ces dislocations. Cette zone présente en effet un caractère incomplet de réversibilité explicité par la possibilité de ne faire disparaître seulement qu'une partie de la déformation résiduelle par apport d'énergie vibratoire.

La seconde, aux valeurs plus élevées de σ, dans laquelle d'une part le module reste constant, et d'autre part la déformation résiduelle plus importante avant ou après apport d'énergie vibratoire. Le cristal est entré dans une phase d'interaction entre dislocations et défauts de réseau. La constance du module paraît due à cette interaction qui ne permet plus au cristal de suivre la loi $\sigma = \sigma_0\, \varepsilon^{1/2}$. Cette phase correspond à un comportement linéaire analogue à celui décrit par Gouzou [2] pour le fer.

Cette interprétation est confirmée par les expériences fondamentales suivantes qui ont pour but de faire varier dans le monocristal le nombre de défauts pouvant entrer en interaction avec les dislocations mobiles. Afin de ne pas trop perturber le cristal étudié, nous avons fait varier la concentration des défauts par trempe à 0° à partir de 500°. Nous avons pu constater que :

— Le module d'élasticité sécant est abaissé dans les deux zones de comportement, comme le prévoit la présence de défauts supplémentaires dans un réseau (4).

— La limite de 1,00 N/mm² est abaissée à 0,65 N/mm², évolution en relation avec les plus grandes possibilités d'interactions.

— La déformation résiduelle est influencée par l'élimination, à l'ambiante sous charge, des défauts en sursaturation principalement les lacunes.

Enfin un chauffage ultérieur de 3 jours à 350° avec refroidissement lent, destiné à réduire à l'ambiante le nombre de défauts, a permis de réaliser une restauration très importante du schéma élastique initial.

4. Conclusion. — En conclusion (*fig.* 4), l'élasticité d'un monocristal d'aluminium, sous très faibles contraintes et suivant la direction [112], a fait apparaître une phase d'élasticité non linéaire dans laquelle le module décroît lorsque la charge augmente pour tendre, à partir d'une certaine limite, vers le module classiquement mesuré. Parallèlement l'étude des déformations résiduelles a permis de mettre en évidence une phase de mobilité des dislocations avec interaction mutuelle.

La grandeur E_0, limite de E_s lorsque σ tend vers zéro, peut être rapprochée du module intrinsèque défini par Hillairet (3). Elle correspondrait à l'intervention exclusive de l'élasticité du réseau parfait sans déplacements réversible ou irréversible des défauts du réseau. Sa valeur élevée est bien en accord avec celles (5) des modules d'élasticité mesurés sur des trichytes dans lesquels la densité de défauts est toujours très faible.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) D. Lazarus, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1726.
(2) J. Gouzou, *Met. Rep. C. R. M. Benelux*, 26, 1971, p. 39.
(3) J. Hillairet, E. Bonjour et J. P. Poirier, *J. Phys.*, coll. C_2, Suppl. n° 7, 32, 1971, p. 34.
(4) R. Folweiler et F. Brotzen, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 716.
(5) F. Galasso, *High modulus febers and composites*, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1969, p. 4-5.

*Institut Supérieur
des Matériaux
et de la Construction Mécanique,
3, rue Fernand-Hainaut,
93407 Saint-Ouen.*

PHYSICOCHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure des coefficients d'autodiffusion* $D_{Sb^*}^{SbIn}$ *et* $D_{In^*}^{SbIn}$ *dans les alliages liquides* SbIn. *Étude de leurs variations avec la température à la composition équiatomique.* Note (*)

de Mme **Marta Rosen de Kurlat**, MM. **Claude Potard**, **Pierre Hicter** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients d'autodiffusion de l'alliage SbIn (0,5) liquide sont mesurés par la méthode du capillaire. Les résultats obtenus sont interprétés par la théorie de Rice et Gray. Les auteurs supposent une liaison de caractère ionique au voisinage de la température de fusion du composé SbIn.

L'étude des coefficients d'autodiffusion, c'est-à-dire des mobilités atomiques, permet de suivre les transitions structurales intervenant dans les alliages liquides quand la température varie.

L'alliage SbIn de composition équiatomique, choisi pour cette étude est à l'état solide un semi-conducteur dont la structure est du type ZnS.

Nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion $D_{Sb^*}^{SbIn}$ et $D_{In^*}^{SbIn}$ dans cet alliage fondu par la méthode du capillaire déjà décrite [1]. L'application de la deuxième loi de Fick à deux milieux semi-infinis diffusant l'un dans l'autre conduit aux expressions suivantes des profils de concentration des traceurs radioactifs :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2}\left(1 \pm \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

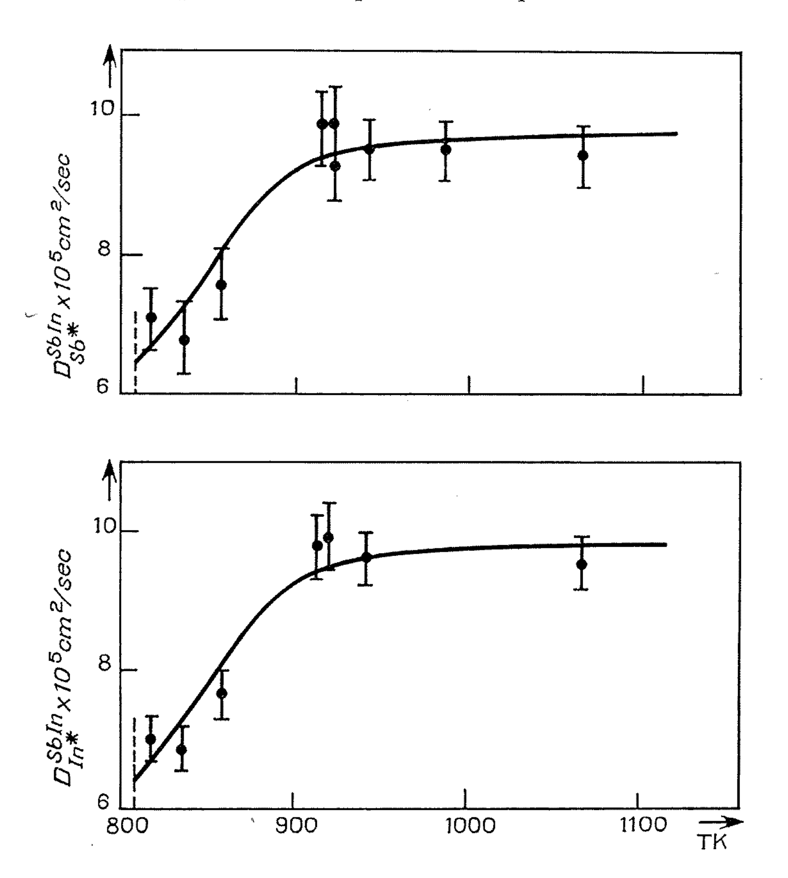
$x = 0$ caractérise la position de l'interface, C_0 et D la concentration initiale et la mobilité du traceur suivi. Les résultats obtenus pour diverses températures sont regroupés dans le tableau.

Tableau

T (K)	$D_{Sb^*}^{SbIn} \times 10^{+5}$ (cm²/s)	$D_{In^*}^{SbIn} \times 10^{+5}$ (cm²/s)	t (s)
818	7,26	7,0	13 200
836	6,81	6,84	14 400
859	7,6	7,6	10 800
916	10,0	9,8	10 800
923	10,02	9,9	13 500
943	9,6	9,6	6 660
986	9,6	8,2	4 740
1068	9,5	9,4	10 200

La propriété d'équimobilité établie pour l'alliage de composition équiatomique dans la première partie de cette étude est ici confirmée et se révèle de plus respectée à toute température.

Nous avons représenté (*fig.*) les variations des coefficients d'autodiffusion en fonction de la température. Ces courbes font apparaître de fortes variations des mobilités dans un domaine de température compris entre le point de fusion du composé (798 K) et 920 K environ, puis des variations faibles pour les températures supérieures.



Ces résultats montrent qu'il est impossible d'exprimer de telles évolutions par une simple loi d'Arrhénius.

Des variations analogues ont été mises en évidence dans les cas du germanium liquide (2) et du tellure liquide (3).

Petrescu et coll. (4) ont utilisé la méthode du « réservoir-capillaire » pour mesurer la mobilité D_{In*}^{SbIn} en fonction de la température au voisinage du point de fusion du composé (T_f + 50 K). Les variations enregistrées par ces auteurs présentent la même allure que celles que nous avons observées, mais nos valeurs sont plus élevées. Nous pouvons cependant considérer que nos mesures sont plus sûres car notre méthode évite l'imprécision inhérente à la méthode du « réservoir-capillaire » notamment par l'emploi de la technique de prélèvement à l'état liquide.

Afin d'interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons fait appel à la théorie de Rice et Gray [5]. Ces auteurs ont obtenu l'expression suivante du coefficient d'autodiffusion d'un métal liquide :

$$D = \frac{kT}{\xi} = \frac{kT}{\xi_H + \xi_S + \xi_{SH}},$$

où ξ_H est le coefficient de friction dû aux interactions répulsives entre ions, ξ_S est le résultat de faibles interactions à longue distance et ξ_{SH} représente les effets croisés.

Le calcul de ces divers coefficients de friction fait appel à la théorie des sels ioniques fondus qui s'applique, d'après Shimoji [6], particulièrement bien dans le cas de l'alliage SbIn.

Dans cette théorie le potentiel d'interaction de paire peut être séparé en un terme de répulsion à courte distance U_H dû aux interactions de « cœurs durs » [7] et un terme à longue distance U_S du type coulombien tel qu'il est proposé par Shimoji. Le potentiel d'interaction total entre un ion α et un ion β s'écrit ainsi :

$$U(\alpha, \beta) = U_H(\alpha, \beta) + e^2 \frac{\Delta Z_\alpha \, \Delta Z_\beta}{|R_{\alpha\beta}|}.$$

Dans cette relation ΔZ_α et ΔZ_β sont les charges apparentes des ions α et β et $|R_{\alpha\beta}| = |R_\alpha - R_\beta|$ la distance interionique.

L'expression de ξ_S qui dépend de la contribution coulombienne U_S est la suivante [5] :

$$\xi_S = \left[\frac{4\pi m \rho}{3} \int_\sigma^\infty \nabla^2_{R_{\alpha\beta}} U_S(R_{\alpha\beta}) \, g(R_{\alpha\beta}) \, R^2_{\alpha\beta} \, dR_{\alpha\beta} \right]^{1/2},$$

où ρ est le nombre moyen d'ions par unité de volume, m leur masse réduite, σ est la distance interionique de contact et $g(R_{\alpha\beta})$ la fonction de distribution radiale de paires. Il est évident que la fonction ξ_S est nulle car le terme $\nabla^2_{R_{\alpha\beta}}(1/|R_{\alpha\beta}|)$ dont elle dépend est nul pour tout $R_\alpha \neq R_\beta$.

Considérons maintenant le coefficient ξ_H dû aux interactions de « cœurs durs ». L'expression de ce terme est la suivante [5] :

$$\xi_H = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 g(\sigma) (\pi m k T)^{1/2}.$$

La valeur du paramètre σ prise égale à la distance entre premiers voisins est déduite ainsi que la fonction $g(\sigma)$ de la courbe de diffraction de rayons X de Krebs [8].

Nous pouvons alors déduire par cette méthode les valeurs suivantes des mobilités des deux espèces à la température de 813 K :

$$D^{SbIn}_{Sb^*_{calc}} = 7{,}73.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}; \qquad D^{SbIn}_{In^*_{calc}} = 7{,}35.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Comme nous l'avons vu dans le tableau I, les valeurs expérimentales obtenues à cette même température sont respectivement :

$$D^{SbIn}_{Sb^*_{exp}} = 7{,}26.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}; \qquad D^{SbIn}_{In^*_{exp}} = 7.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Ainsi, le concept de « sel ionique » appliqué à l'alliage liquide SbIn de composition équiatomique rend compte de manière satisfaisante des mobilités atomiques. Les liaisons covalentes et partiellement ioniques qui existent dans le composé solide semble donc prendre à la fusion un caractère ionique prépondérant. Ce résultat est plausible car à l'état liquide les « cœurs » atomiques possèdent des mobilités relatives beaucoup plus grandes qu'à l'état solide autorisant ainsi une individualisation ionique par déplacement de charge.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) C. Potard, A. Teillier et P. Desré, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1473.
(2) P. Pavlov et E. Dobrokhotov, *Soviet Physics Solid Stat.*, 12, n° 1, 1969.
(3) D. Kurlat, C. Potard, P. Hicter et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1009.
(4) N. Petrescu, S. Zamirca, L. Ganovici et I. Ganovici, *Rev. Roum. Chim.*, 13, 1968, p. 865.
(5) S. Rice et P. Gray, *The Statistical mechanics of simple liquides*, John Wiley, 1965, chap. 6.
(6) M. Shimoji, *Adv. in Phys.*, 16, nos 62-63-64, 1967, p. 705.
(7) *Ibid.* (5), chap. 5.
(8) H. Krebs, H. Weyand et M. Hancke, *Angew. Chem.*, 15, 1958, p. 468.

M. R. de K. et Cl. P. :
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Département de Métallurgie,
B. P. n° 85,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex;*
P. H. et P. D. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
38041 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des volumes spécifiques partiels de quelques polystyrènes ramifiés en solution dans le benzène.* Note (*) de Mmes **Françoise Candau** et **Jeanne François**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons récemment étudié ([1]) l'influence de la nature des groupements terminaux sur le volume spécifique partiel, $\bar{v}_p$, de polystyrènes linéaires de faible masse, et nous avons montré que l'on peut exprimer $\bar{v}_p$ par la relation

(1) $$\bar{v}_p = \bar{v}_m + \frac{M_e}{M_n}(\bar{v}_e - \bar{v}_m) = \bar{v}_m + \frac{K}{M_n},$$

où M_e et $\bar{v}_e$ représentent la masse moléculaire et le volume spécifique partiel des groupements terminaux, $\bar{v}_m$ le volume spécifique partiel de l'unité monomérique et M_n la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère ([2]). Si l'on connaît la nature des extrémités et leur volume spécifique $\bar{v}_e$, il est possible de déterminer par le calcul une valeur de $\bar{v}_p$ très proche de la valeur expérimentale (à mieux de 2.10^{-3} cm^3/g près). Ce bon accord entre l'expérience et les lois d'additivité qui permettent d'établir l'équation (1), suggère d'utiliser la mesure du volume spécifique pour déterminer les faibles masses moléculaires. Il était intéressant de savoir si cette mesure peut également apporter des renseignements sur le degré de ramification des polymères non linéaires. Pour aborder cette étude, nous avons utilisé une série de polystyrènes-modèle à structure en peigne parfaitement définis ainsi qu'un échantillon de masse plus élevée et de caractéristiques différentes.

Tous ces échantillons ont été préparés anioniquement par action d'un polystyrène préalablement partiellement chlorométhylé sur un polystyrène vivant monocarbanionique, le promoteur utilisé dans chaque cas étant le cumyl-potassium ([3]). On obtient ainsi par réaction de désactivation carbanionique un polystyrène en peigne comportant des points de ramification trifonctionnels répartis statistiquement le long de la chaîne principale; chacune des extrémités des greffons est constituée par un radical cumyle ainsi que l'une des extrémités du squelette (l'autre étant formée par un radical styryle). Les masses moléculaires du squelette, du greffon prélevé avant réaction, ainsi que la masse totale du polymère sont déterminées par diffusion de la lumière, ce qui permet de calculer aisément le nombre de greffons de chaque échantillon ([4]). Cette méthode de préparation présente l'avantage de fournir des molécules-modèle dont la structure est bien définie.

Les quatre échantillons de la série 1752 ([4]) sont des fractions préparées à partir d'un même polymère. Ils possèdent donc un même taux de greffage

TABLEAU

Caractéristiques des polystyrènes en peigne étudiés

N°	M_r	M_s	p	p/M_r	$\bar{v}_{pr}$ (exp)	$\bar{v}_{pM}$ (calc)	$\Delta\bar{v}$ (a)	$\Delta\bar{v}$ (b)	v_{e3}
1752 f1.....	480 000	75 000	86	1,792	$0,917_7$	$0,924_7$	0,0070	$0,0013_3$	$0,61_1$
1752 f2.....	258 000	40 500	46	1,783	$0,917_6$	$0,924_7$	0,0071	$0,0013_2$	$0,60_4$
1752 f3.....	157 000	24 500	28	1,783	$0,918_2$	$0,924_8$	0,0066	$0,0013_2$	$0,63_0$
1752 f4.....	98 000	15 300	17	1,735	$0,917_2$	$0,924_8$	0,0076	$0,0012_9$	$0,56_5$
PS 4 A......	$8,5.10^6$	7.10^5	195	0,229	$0,917_7$	$0,918_7$	0,0010	$0,0001_7$	$0,56_6$

	$\bar{v}_p$	
Greffon PS 4 A : $M_w = 4.10^5$	—	
Greffon 1752 (f1, f2, f3, f4) : M_w = 4 500	$0,925_0$	$0,922_9$ (c)
Polystyrène linéaire 1 : $M_w = 1,4.10^5$	$0,912_0$	
Mélange { Greffon 1752 (84 % en poids)........... ; Polystyrène linéaire 1 (16 % en poids)... }	$0,923_1$	

(a) $\Delta\bar{v}$ calculé en faisant la différence entre $\bar{v}_{pM}$ et v_{pr} expérimental.
(b) $\Delta\bar{v}$ calculé à partir de la formule $\Delta\bar{v} = p/M_r\,[M_{e2}\,(v_{e2} - v_m)]$.
(c) Calculé à partir de la loi d'additivité des volumes spécifiques partiels.

et des greffons de longueur identique. Les caractéristiques de tous les polymères étudiés figurent au tableau.

Les mesures de densités des solutions ont été effectuées à l'aide d'un densimètre automatique DMA 02 conçu par Kratky et coll. (5) et perfectionné au laboratoire (6). Les valeurs de densités sont obtenues avec une précision de 5.10^{-6} cm³/g. Le solvant utilisé pour toutes les mesures est le benzène.

On sait que le volume spécifique $\bar{v}_{12}$ de solutions de polystyrènes linéaires varie linéairement avec la concentration exprimée en grammes par gramme. Nous avons vérifié, pour des concentrations comprises entre 0,05 et 10 %, que le comportement des solutions de polymères ramifiés est analogue. Nous avons déterminé à partir de la pente de la droite $\bar{v}_{12}$ en fonction de la concentration — calculée par la méthode des moindres carrés — le volume spécifique partiel du polymère ramifié $\bar{v}_{pr}$. Celui-ci est connu avec une précision de l'ordre de 5.10^{-4} cm³/g.

Les valeurs de $\bar{v}_{pr}$ correspondant à chacun des échantillons étudiés figurent dans le tableau. Contrairement à ce que suggèrent les résultats de l'étude des polymères linéaires, on n'observe aucune variation de $\bar{v}_{pr}$ avec la masse moléculaire pour les différentes fractions. On constate également que la valeur de $\bar{v}_{pr}$ des polymères est inférieure à celle d'un mélange de deux échantillons de polystyrène dont les masses et les proportions correspondent au greffon et au squelette du polystyrène en peigne. Ces deux résultats peuvent s'expliquer facilement par générali-

sation de la formule (1) établie pour les polymères linéaires de faible masse.

Une première approximation consiste à négliger l'effet des points de ramification. Nous appelerons $\bar{v}_{e1}$, $\bar{v}_{e2}$ et $\bar{v}_m$ les volumes spécifiques partiels respectifs de l'extrémité cumyle de masse M_{e1}, de l'extrémité styryle de masse M_{e2} et de l'unité monomérique simple. Nous pouvons calculer les volumes spécifiques $\bar{v}_{pr}$ d'un polymère ramifié de masse M_r, comportant p greffons de masse M_g et celui, $\bar{v}_{pM}$, d'un mélange de même composition pondérale. On obtient ainsi :

$$(2)\quad \bar{v}_{pr} = \bar{v}_m + \frac{1}{M_s + p\,M_g}\{ M_{e1}\,\bar{v}_{e1}\,(1+p) + M_{e2}\,\bar{v}_{e2} - [(1+p)\,M_{e1} + M_{e2}]\,\bar{v}_m \},$$

$$(3)\quad \bar{v}_{pM} = \bar{v}_m + \frac{1}{M_s + p\,M_g}\{ (1+p)\,(M_{e1}\,\bar{v}_{e1} + M_{e2}\,\bar{v}_{e2}) - (1+p)\,(M_{e1} + M_{e2})\,\bar{v}_m \}.$$

La différence due à la ramification est donc égale à :

$$(4)\quad \bar{v}_{pM} - \bar{v}_{pr} = \Delta\bar{v} = \frac{p}{M_r}[M_{e2}\,(\bar{v}_{e2} - \bar{v}_m)].$$

Nous voyons à partir de cette formule que $\Delta\bar{v}$ est proportionnel au rapport du nombre de greffons à la masse totale du polymère et peut être calculé aisément pour chacun des polymères, en prenant les valeurs connues de $\bar{v}_{e2}$ et $\bar{v}_m$ (0,989 et 0,918 cm^3/g) [1]. On peut calculer, par ailleurs, $\Delta\bar{v}$ en prenant la différence entre $\bar{v}_{pr}$ (valeur expérimentale) et $\bar{v}_{pM}$, (valeur calculée à partir de l'équation (3)). Comme il existe un excellent accord entre les valeurs expérimentales ($0{,}923_2$ cm^3/g) et calculée ($0{,}922_9$ cm^3/g) du mélange dont nous avons mesuré le volume spécifique, il est légitime d'utiliser pour le calcul de $\Delta\bar{v}$, la valeur calculée pour chacune des fractions. On peut faire deux remarques :

— Conformément au calcul, les valeurs de $\Delta\bar{v}$ sont constantes pour la série des polystyrènes 1752 qui possèdent un même p/M_r. Par ailleurs, le rapport des valeurs de $\Delta\bar{v}$ calculées pour la série 1752 et pour le polystyrène PS 4 A est du même ordre de grandeur que celui des quantités p/M_r correspondantes (7 et 7,8).

— Les valeurs de $\Delta\bar{v}$ calculées à partir de l'équation (4) sont inférieures à celles obtenues en utilisant la valeur expérimentale de $\bar{v}_{pr}$. Il semble donc que la ramification s'accompagne d'une perturbation non négligeable du volume spécifique partiel du polymère au niveau des points de ramification.

Pour tenir compte de ce phénomène, on peut, dans un deuxième stade, admettre que l'unité monomérique (de masse M_{e3}) qui porte le greffon, a un volume spécifique partiel $\bar{v}_{e3}$ différent de celui de l'unité monomérique simple $\bar{v}_m$. On obtient alors :

$$(5)\quad \Delta\bar{v} = \frac{p}{M_r}[M_{e2}\,\bar{v}_{e2} - M_{e3}\,\bar{v}_{e3} - \bar{v}_m\,(M_{e2} - M_{e3})],$$

$\Delta\bar{v}$ reste donc proportionnel à p/M_r. A partir des valeurs expérimentales de $\Delta\bar{v}$, nous avons déterminé $\bar{v}_{e3}$ pour chacun des échantillons et constaté que sa valeur est comprise entre 0,52 et 0,63 cm³/g. Il est peu probable que la perte d'un atome d'hydrogène s'accompagne d'une variation aussi importante (0,918 à 0,57 cm³/g). On peut donc penser que la ramification affecte le volume spécifique d'un nombre plus grand d'unités monomériques.

Une autre façon d'envisager le problème consisterait à supposer que les ramifications entraînent une modification du volume spécifique de l'ensemble des unités monomériques, qui serait alors égal à $\bar{v}'_m$ (différent de $\bar{v}_m$); on peut calculer le $\Delta\bar{v}$ correspondant :

$$\Delta\bar{v} = (\bar{v}_m - \bar{v}'_m) + \frac{1}{M_r}\{ p\,M_{e2}\,\bar{v}_{e2} - (1+p)(M_{e1}+M_{e2})\,\bar{v}_m + \bar{v}'_m\,[M_{e1}(1+p)+M_{e2}]\}.$$

Ceci conduit à une valeur moyenne de $\bar{v}'_m$ égale à 0,912 cm³/g, dans le cas des polymères de la série 1752. Dans le cadre de cette hypothèse, un polystyrène comportant un greffon pour 100 unités monomériques, verrait son volume spécifique partiel diminuer de 0,003 cm³/g.

Tous ces résultats montrent que les ramifications modifient le volume spécifique des polymères. Nous proposons ici une méthode d'interprétation qui devrait pouvoir être généralisée à des échantillons de structures différentes.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. François et F. Candau, *European Polymer J.* (sous presse).
(2) W. Lorimer et D. E. G. Jones, *Polymer*, 13, 1972, p. 52; T. G. Fox et S. Loshaek, *J. Polymer Science*, 15, 1955, p. 371.
(3) F. Candau et E. Franta, *Makromolek. Chem.*, 149, 1971, p. 41.
(4) F. Candau et P. Rempp, *Makromolek. Chem.*, 122, 1969, p. 15.
(5) H. Stabinger, H. Leopold et O. Kratky, *Digital densimeter for liquids and gases*, Anton Paar, Graz, Austria.
(6) J. François, R. Clément et E. Franta, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1577.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67000 *Strasbourg.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la tétratertiobutylcétone* $C_{19}OH_{38}$: *un exemple de conformation* Csp[3] *anormale*. Note (*) de Mme Geneviève Lepicard, MM. Jean Berthou, Jean Delettré, André Laurent et Jean-Paul Mornon, présentée par M. Jean Wyart.

La tétratertiobutylcétone $C_{19}OH_{38}$ cristallise dans le groupe P*bca* avec les paramètres : $a = 21{,}29$ Å; $b = 14{,}38$ Å; $c = 12{,}50$ Å. La détermination de la structure est conduite jusqu'à R = 0,09; il est cependant probable qu'un phénomène de désordre reste à élucider. Les contraintes stériques ne provoquent pas comme il était attendu une ouverture de l'angle de la fonction cétone mais une déformation importante des orbitales *sp*[3] de certains atomes de carbone.

L'étude radiocristallographique de la tétratertiobutylcétone (TBCETO) a été entreprise pour compléter les résultats chimiques dans le cadre des recherches menées sur les molécules à fortes contraintes stériques. A cette fin le comportement particulier en spectroscopie ultraviolette et infrarouge [(1), (2)] des cétones encombrées a conduit M. le Professeur J. E. Dubois à nous proposer l'étude de la TBCETO. Sa préparation et sa cristallisation ont été réalisées dans son laboratoire (3). La recherche d'un spécimen convenable a été délicate en raison d'une mauvaise cristallisation. Le cristal choisi a été placé sous tube de Lindemann pour éviter son assez rapide sublimation.

Tableau I

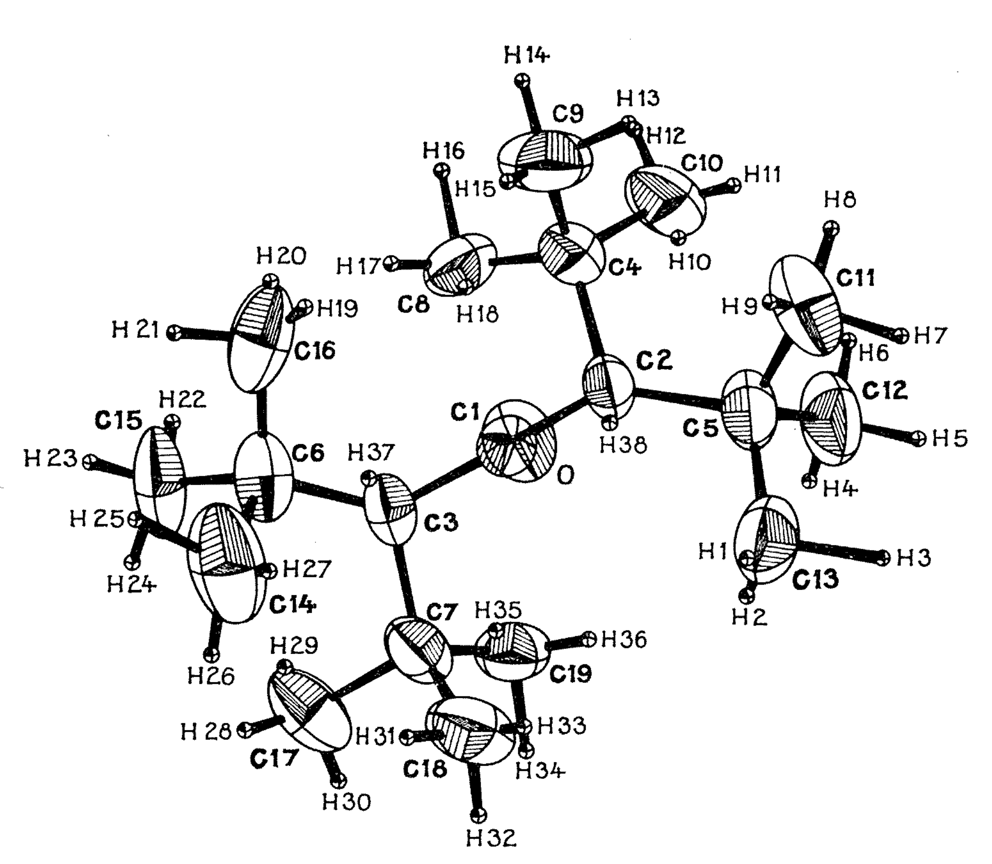
Tétratertiobutylcétone.

Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$) *et leurs déviations standard.*

	x	y	z		x	y	z
H 1...	227 (3)	183 (5)	527 (6)	H 20...	7 (3)	396 (5)	411 (6)
H 2...	237 (3)	151 (5)	438 (6)	H 21...	—42 (4)	358 (5)	476 (6)
H 3...	294 (3)	179 (5)	511 (6)	H 22...	—45 (4)	297 (5)	286 (7)
H 4...	291 (3)	234 (5)	295 (6)	H 23...	—87 (4)	267 (6)	354 (7)
H 5...	336 (3)	263 (5)	377 (6)	H 24...	—68 (4)	190 (6)	312 (7)
H 6...	310 (3)	341 (5)	321 (6)	H 25...	—64 (3)	226 (5)	544 (6)
H 7...	301 (3)	334 (5)	549 (6)	H 26...	—29 (4)	126 (5)	489 (6)
H 8...	280 (3)	417 (5)	480 (6)	H 27...	—28 (4)	186 (5)	553 (6)
H 9...	238 (3)	361 (5)	560 (6)	H 28...	—12 (4)	58 (5)	334 (6)
H 10...	235 (3)	434 (5)	218 (6)	H 29...	12 (4)	98 (5)	223 (6)
H 11...	253 (3)	466 (5)	311 (6)	H 30...	36 (3)	12 (5)	282 (6)
H 12...	209 (3)	518 (5)	255 (6)	H 31...	63 (4)	61 (5)	484 (6)
H 13...	183 (4)	499 (5)	471 (7)	H 32...	101 (3)	—4 (5)	417 (6)
H 14...	137 (3)	541 (5)	398 (6)	H 33...	121 (4)	64 (5)	473 (6)
H 15...	123 (4)	460 (5)	463 (6)	H 34...	141 (3)	27 (5)	231 (6)
H 16...	106 (3)	493 (5)	222 (6)	H 35...	128 (3)	122 (5)	217 (6)
H 17...	74 (3)	416 (5)	270 (6)	H 36...	172 (3)	115 (5)	281 (6)
H 18...	119 (3)	401 (5)	202 (5)	H 37...	57 (3)	248 (4)	294 (5)
H 19...	20 (4)	371 (5)	511 (6)	H 38...	186 (3)	284 (4)	300 (5)

4 051 intensités ont été enregistrées sur diffractomètre « Siemens » et il a été procédé aux corrections classiques. L'incidence de l'absorption a été négligée. La maille est orthorhombique avec $a = 21{,}29 \pm 0{,}01$, $b = 14{,}382 \pm 0{,}005$, $c = 12{,}501 \pm 0{,}005$ Å groupe $Pbca$, $Z = 8$.

La structure a été déterminée indépendamment par les programmes Censym et Multan; pour les différentes séquences possibles, outre la



Nomenclature et ellipsoïdes d'agitation thermique.

structure correcte, des arrangements ont été trouvés faisant intervenir une ou plusieurs molécules complètes translatées de quantités variables par rapport à la position exacte. L'affinement a été réalisé par moindres carrés à l'aide du programme Saphyr. Il a normalement convergé jusqu'à R = 0,24 (pour 1625 réflexions non pondérées) puis lentement jusqu'à R = 0,17. Une série différence calculée à ce stade faisait apparaître les 38 atomes d'hydrogène (une agitation thermique isotrope égale à celle de l'atome porteur leur a été attribuée), la contribution de ces derniers abaissait R à la valeur 0,11. La poursuite de l'affinement le conduisait à 0,09.

L'importance de la contribution des atomes d'hydrogène, les symétries moléculaire et cristalline et les diverses structures possibles révélées par méthodes directes nous ont fait un moment douter de l'exactitude de la structure en voie d'affinement. Une série différence calculée au stade R = 0,09 montre un petit nombre de résidus positifs de densité voisine ou légèrement inférieure à celle d'un atome d'hydrogène et localisés dans le même volume que la molécule. L'hypothèse d'une molécule étrangère cristallisant conjointement en petite proportion avec la TBCETO est retenue et se trouve appuyée par l'identification d'un résidu inconnu sur le chromatogramme de l'échantillon. Cette impureté pourrait faciliter la cristallisation de la TBCETO, l'analyse semblant prouver qu'un échantillon parfaitement pur cristallise plus difficilement que celui étudié. La molécule étrangère pourrait être celle de l'alcane correspondant $C_{18}H_{38}$. Cette question est en cours d'étude. Son élucidation ne devrait pas apporter de changements notables sur les résultats résumés ci-dessous.

TABLEAU II

Tetratertiobutylcétone.
Coordonnées ($\times 10^4$), *coefficients d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$) *et leurs déviations standard.*

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O...	1 204 (2)	2 719 (3)	5 200 (4)	26 (1)	71 (4)	66 (4)	− 5 (2)	3 (2)	− 5 (4)
C 1.	1 216 (3)	2 690 (5)	4 247 (6)	18 (2)	44 (5)	86 (6)	2 (2)	2 (4)	5 (6)
C 2.	1 792 (3)	3 112 (4)	3 634 (5)	15 (2)	51 (5)	70 (7)	− 2 (2)	− 2 (3)	− 2 (5)
C 3.	652 (3)	2 246 (5)	3 636 (5)	16 (2)	64 (5)	65 (7)	− 5 (2)	− 4 (3)	7 (5)
C 4.	1 658 (3)	4 155 (5)	3 281 (6)	25 (2)	53 (5)	100 (9)	− 6 (3)	3 (4)	1 (6)
C 5.	2 437 (3)	2 895 (5)	4 234 (6)	17 (2)	75 (6)	92 (8)	− 1 (3)	− 5 (4)	− 9 (6)
C 6.	−5 (3)	2 522 (6)	4 164 (7)	19 (2)	94 (7)	96 (8)	− 2 (3)	6 (3)	0 (7)
C 7.	787 (3)	1 164 (5)	3 413 (6)	26 (2)	59 (5)	89 (9)	−12 (3)	− 5 (4)	2 (6)
C 8.	1 132 (4)	4 157 (5)	2 421 (7)	32 (2)	52 (5)	117 (8)	8 (3)	2 (4)	11 (6)
C 9.	1 459 (4)	4 792 (5)	4 184 (7)	45 (3)	50 (5)	127 (10)	− 3 (4)	8 (5)	−18 (7)
C 10.	2 219 (4)	4 588 (6)	2 717 (7)	37 (3)	70 (6)	118 (8)	−18 (4)	3 (4)	12 (6)
C 11.	2 621 (4)	3 611 (6)	5 086 (7)	27 (3)	111 (7)	94 (7)	−17 (4)	−10 (4)	−14 (7)
C 12.	2 969 (3)	2 819 (6)	3 379 (8)	19 (2)	112 (8)	145 (11)	− 1 (3)	4 (4)	−23 (8)
C 13.	2 434 (3)	1 943 (6)	4 768 (7)	24 (2)	84 (6)	107 (8)	7 (3)	−15 (4)	− 8 (7)
C 14.	− 211 (4)	1 915 (8)	5 093 (8)	29 (3)	154 (9)	113 (9)	−14 (4)	17 (4)	22 (8)
C 15.	− 516 (3)	2 506 (8)	3 285 (8)	16 (2)	156 (9)	157 (11)	− 5 (4)	−11 (4)	10 (9)
C 16.	0 (4)	3 528 (7)	4 570 (7)	24 (2)	127 (7)	122 (10)	17 (4)	15 (4)	2 (7)
C 17.	229 (4)	684 (6)	2 874 (7)	39 (3)	90 (7)	114 (10)	−28 (4)	−10 (4)	−14 (7)
C 18.	973 (4)	611 (5)	4 413 (7)	41 (3)	58 (6)	99 (8)	−13 (4)	− 9 (4)	14 (6)
C 19.	1 329 (4)	1 077 (5)	2 614 (7)	35 (3)	47 (5)	93 (7)	0 (3)	− 6 (4)	− 7 (6)

Bien que placée en position générale, la molécule TBCETO adopte presque une symétrie binaire autour de la liaison C=O. Les contraintes stériques ne provoquent pas, contrairement à ce qui était attendu, une ouverture de l'angle C 2—C 1—C 3 (121,5°) [3]. Par contre elles allongent

les liaisons C 1—C 2 (1,57 Å), C 1—C 3 (1,56 Å) et surtout les liaisons C 2—C 5 (1,60 Å), C 2—C 4 (1,59 Å), C 3—C 6 (1,60 Å), C 3—C 7 (1,61 Å) et ouvrent les angles C 4—C 2—C 5 (118°) et C 7—C 3—C 6 (118°). Les déviations standard moyennes estimées sur ces distances et angles sont respectivement de 0,02 Å et 2°. Si ces résultats se trouvent confirmés par la suite de cette étude ils méritent un approfondissement étant donnée l'ampleur de l'écart par rapport à la géométrie de l'enchaînement normal Csp^3-Csp^3. Les longueurs des liaisons de C 4, C 5, C 6, C 7 avec les groupes méthyles terminaux sont normales. Les grandeurs ci-dessus peuvent se comparer à celles concernant la 1.2.4.5 - tétra - *t* - butylbenzène [4]. Les groupes $C—(CH_3)_3$ y possèdent une géométrie comparable. La stabilité du cristal de TBCETO est assurée par des interactions de Van der Waals.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) J. E. Dubois, A. Massat et Ph. Guillaume, *J. Mol. Struct.*, 4, 1969, p. 403-418.
(2) J. E. Dubois et A. Cosse-Barbi, *Spectro-Chemica Acta*, 28 A, 1972, p. 523.
(3) J. E. Dubois et M. Boussu, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 25.
(4) C. H. Stam, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2715-2720.

Laboratoire
de Minéralogie-Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 16,
4, *place Jussieu*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthylamide.* Note (*) de MM. **André Aubry**, **Michel Marraud**, **Jean Protas** et **Jean Néel**, présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthylamide cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$, avec les constantes réticulaires : $a = 8{,}82$ Å; $b = 12{,}77$ Å; $c = 10{,}52$ Å; $\beta = 102°$; $d_{calc} = 1{,}15$ g cm^{-3}; Z = 4. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases. Le facteur résiduel obtenu à partir de 1430 réflexions est de 0,104. Les angles φ, ψ, χ_i et ω_i sont donnés.

Les cristaux de N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthylamide ont été obtenus par évaporation d'une solution du composé racémique dans l'acétate d'éthyle. Le N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthylamide cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique. Le groupe spatial est $P\,2_1/c$ avec les constantes réticulaires suivantes : $a = 8{,}82$ Å; $b = 12{,}77$ Å; $c = 10{,}52$ Å; $\beta = 102°$; $d_{calc} = 1.15$ g cm^{-3}; V = 1159 Å^3; Z = 4.

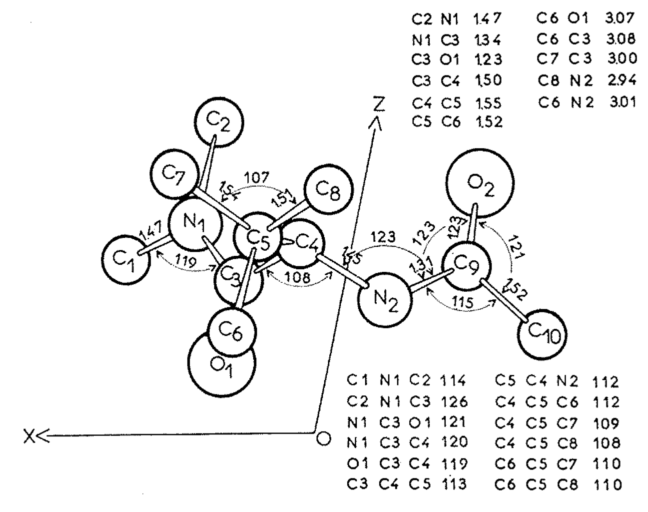


Fig. 1. — Les distances sont en angströms et les angles en degrés.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 1725 réflexions enregistrées, 1430 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases [(1), (2), (3)]. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit au facteur

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) *défini par* $T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)]$

(L'écart type $10^4 \sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1).......	3 700 (7)	—2 077 (6)	2 479 (8)	162	79	161	— 6	115	— 5
C (2).......	2 637 (9)	—1 499 (7)	4 359 (6)	242	110	64	15	26	4
C (3).......	1 779 (5)	— 693 (4)	2 154 (5)	106	57	66	18	10	9
C (4).......	830 (5)	114 (4)	2 677 (5)	99	54	62	— 9	34	11
C (5).......	1 565 (6)	1 223 (5)	2 777 (5)	121	68	86	— 7	32	—13
C (6).......	1 712 (9)	1 652 (6)	1 455 (7)	252	71	96	5	69	1
C (7).......	3 178 (8)	1 179 (6)	3 683 (6)	148	85	112	37	—43	8
C (8).......	567 (8)	1 945 (6)	3 399 (7)	189	55	150	—12	128	54
C (9).......	—1 954 (5)	— 114 (5)	2 325 (5)	131	82	93	— 8	65	—47
C (10)......	—3 482 (6)	— 119 (6)	1 332 (7)	104	114	117	— 4	13	9
O (1)......	1 762 (5)	— 722 (4)	980 (3)	189	88	57	10	64	—11
O (2)......	—1 905 (5)	— 297 (5)	3 478 (4)	173	143	81	6	94	17
N (1)......	2 678 (5)	—1 349 (4)	2 977 (4)	133	68	75	14	12	3
N (2)......	— 719 (4)	104 (4)	1 863 (4)	94	68	67	10	31	2
H (N 2).....	— 887 (72)	228 (66)	1 015 (76)	134	61	94	0	47	0

TABLEAU II

Écarts des atomes aux plans peptidiques (Å)

Premier plan peptidique :

C (1) : 0,0753, C (2) : —0,0528, C (3) : —0,0215, C (4) : 0,0599,
O (1) : —0,1039, N (1) : 0,0429

Deuxième plan peptidique :

C (4) : —0,0113, C (9) : 0,0012, C (10) : —0,0081,
O (2) : 0,0037, N (2) : 0,0144

résiduel R = 0,104. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure 1 montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

Le squelette peptidique est contenu dans deux plans et les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Nous constatons des écarts à la planéïté assez importants pour le premier plan peptidique, écarts qui peuvent s'expliquer par la contrainte exercée par le groupement tertiobutyle sur deux atomes de ce plan [les distances des atomes O (1) et C (3) de ce plan aux atomes C (6) et C (7) du groupement tertiobutyle sont inférieures aux distances de Van der Waals couramment admises alors que, pour le deuxième plan peptidique, seul l'atome N (2) se trouve dans ce cas] (*fig.* 1). Le groupement

tertiobutyle est en position quasi-étoilée par rapport aux fonctions amides de façon à présenter un encombrement minimal. Les angles dièdres φ, ψ, χ_i, ω_i, calculés pour le composé L d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB ([1]) adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III.

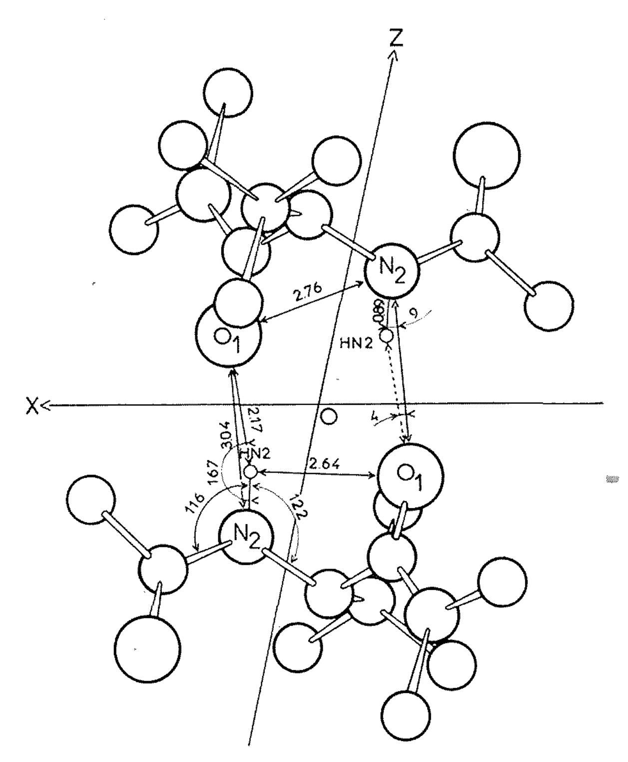


Fig. 2. — Les distances sont en angströms et les angles en degrés.

L'examen des distances intermoléculaires montre que les molécules sont associées deux à deux, chaque molécule L venant se lier à une molécule D, au moyen de deux liaisons hydrogènes symétriques O (1)-N (2), pour former un dimère. Les caractéristiques de ces liaisons, incluant l'atome d'hydrogène H (N 2) déterminé sur des sections différences de

TABLEAU III

Angle	Liaison	Valeur	Angle	Plans	Valeur
φ	N (2)–C (4)	–121°	ω_1 . . .	C (9)–N (2)–C (4) et C (10)–C (9)–N (2)	178°
ψ	C (4)–C (3)	130	ω_2 . . .	C (9)–N (2)–C (4) et O (2)–C (9)–N (2)	358
χ/c^6 . . .	C (4)–C (5)	60	ω_3 . . .	C (4)–C (3)–N (1) et C (3)–N (1)–C (1)	175
χ/c^7 . . .	C (4)–C (5)	182	ω_4 . . .	C (4)–C (3)–N (1) et C (3)–N (1)–C (2)	348
χ/c^8 . . .	C (4)–C (5)	298	ω_5 . . .	O (1)–C (3)–N (1) et C (3)–N (1)–C (1)	357
			ω_6 . . .	O (1)–C (3)–N (1) et C (3)–N (1)–C (2)	171

la densité électronique et affiné par une méthode de moindres carrés, sont indiquées sur la figure 2. Nous remarquerons toute la différence entre ce mode d'empilement et celui présenté par un composé chimiquement et structuralement très voisin, le N-acétyl-méthionyl-diméthylamide (5). Dans ce dernier cas, nous avions observé une séparation spontanée des deux isomères optiques et un enchaînement linéaire des molécules par liaison hydrogène. Ces deux structures cristallines montrent l'influence de la nature des substituants latéraux sur les modes d'interaction moléculaire.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.
(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(3) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
(4) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.
(5) A. Aubry, M. Marraud, J. Protas et J. Néel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 959.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie
et Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

M. M. et J. N. :
Laboratoire de Chimie organique industrielle,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination du coefficient de transfert de solvatation des anions par mesure de la force électromotrice de pile, dans le cas de deux solvants non miscibles.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Claude Bardin**, présentée par M. Gaston Charlot.

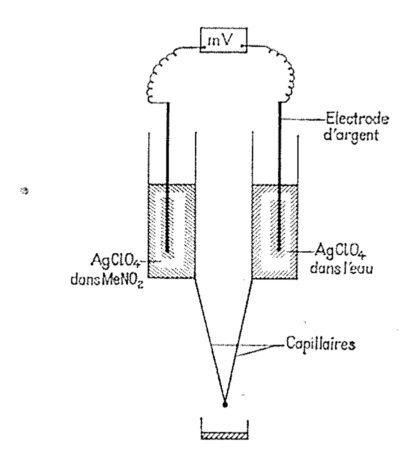
On présente la réalisation d'une pile $Ag\downarrow/Ag^+_{S_1}, X^-_{S_1}//Ag^+_{S_2}, X^-_{S_2}/Ag\downarrow$ constituée de deux compartiments séparés par une jonction capillaire et contenant le sel d'argent à la même concentration C_0, d'une part en solution aqueuse, d'autre part en solution dans le nitrométhane. Ces deux solvants n'étant pas miscibles, la mesure de la différence de potentiel ΔE aux bornes de cette pile, permet de déterminer le coefficient de transfert de l'eau au nitrométhane de l'anion X^- connaissant par ailleurs celui du cation Ag^+.

La réalisation d'une pile du type

$$M/M^+_{S_1}, X^-_{S_1}/\text{jonction capillaire}/M^+_{S_2}, X^-_{S_2}/M$$

est présentée sur la figure. Les solvants S_1 et S_2 sont dissociants et non miscibles.

A l'aide de la notion de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ introduite par Guggenheim ([1]), nous allons montrer que la force électromotrice ΔE de



Mesure de la différence de potentiel
entre les deux demi-piles $Ag/AgClO_4$ (C_0) constituées de deux solvants différents.

cette pile est reliée très simplement aux coefficients de transfert ${}^{S_1}\Gamma^{S_2}$ du cation M^+ et de l'anion X^-.

Remarque. — Le raisonnement suivant pourrait être étendu au cas où M est soluble et en solution saturée dans les deux solvants (ferrocène par exemple) et où l'électrode est un matériau inattaquable (Pt ou C).

Le potentiel électrochimique des ions M^+ et X^- dans chaque solvant S_1 et S_2 s'écrit :

Solvant S_1 :

$$\tilde{\mu}^{S_1}(M^+) = \mu_0^{S_1}(M^+) + RT \ln a^{S_1}(M^+) + F\psi_1,$$

$$\tilde{\mu}^{S_1}(X^-) = \mu_0^{S_1}(X^-) + RT \ln a^{S_1}(X^-) - F\psi_1,$$

$$\sum \tilde{\mu}^{S_1} = \sum \mu_0^{S_1} + RT \ln a^{S_1}(M^+).a^{S_1}(X^-). \quad (1)$$

Solvant S_2 :

$$\sum \tilde{\mu}^{S_2} = \sum \mu_0^{S_2} + RT \ln a^{S_2}(M^+).a^{S_2}(X^-). \quad (2)$$

Par ailleurs, nous avons la relation suivante :

$$\sum \tilde{\mu}^{S_2} - \sum \tilde{\mu}^{S_1} = -F\Delta E, \qquad \text{avec} \quad \Delta E = E^{S_2} - E^{S_1}. \quad (3)$$

En combinant (1), (2) et (3) on obtient

$$-\frac{F}{RT}\Delta E = \frac{\Delta\mu^0(M^+)}{RT} + \frac{\Delta\mu^0(X^-)}{RT} + \ln\frac{a^{S_2}(M^+).a^{S_2}(X^-)}{a^{S_1}(M^+).a^{S_1}(X^-)}, \quad (4)$$

où

$$\Delta\mu_i^0 = \mu_i^{0S_2} - \mu_i^{0S_1}.$$

Dans un précédent article ([2]) nous avons repris la définition du coefficient d'activité de transfert Γ_i d'un ion i, définition résultant de la relation $\ln \Gamma_i = -\Delta\mu_i^0/RT$. En remplaçant les activités a_i par les concentrations c_i ($a_i = \gamma_i c_i$) et les $\Delta\mu_i^0$ en fonction des Γ_i, l'équation (4) devient

$$\frac{F}{RT}\Delta E = \ln {}^{S_1}\Gamma_{M^+}^{S_2} + \ln {}^{S_1}\Gamma_{X^-}^{S_2} - \ln\frac{\gamma^{S_2}(M^+)\,\gamma^{S_2}(X^-).C^{S_2}(M^+)\,C^{S_2}(X^-)}{\gamma^{S_1}(M^+)\,\gamma^{S_1}(X^-).C^{S_1}(M^+)\,C^{S_1}(X^-)}. \quad (5)$$

Dans le cas particulier où les concentrations C_0 du sel MX sont les mêmes dans les deux solvants, l'expression (5) se simplifie et la force électromotrice ΔE de la pile tend vers une valeur limite lorsque C_0 tend vers zéro ($\gamma_i \to 1$) :

$$\Delta E = E^{S_2} - E^{S_1} = \frac{RT}{F}\ln {}^{S_1}\Gamma_{M^+}^{S_2}.{}^{S_1}\Gamma_{X^-}^{S_2}. \quad (6)$$

Il existe une autre formulation habituelle de ΔE :

$$\Delta E = E^{S_2} - E^{S_1} = [E_0^{S_2}(M^+) - E_0^{S_1}(M^+)] + E_j, \quad (7)$$

E_j est appelé « potentiel de jonction liquide ».

Or, d'après la définition de ${}^{S_1}\Gamma_{M^+}^{S_2}$ nous avons la relation

$$\frac{RT}{F}\ln {}^{S_1}\Gamma_{M^+}^{S_2} = E_0^{S_2}(M^+) - E_0^{S_1}(M^+), \quad (8)$$

à condition de prendre comme référence de potentiel dans chaque solvant, le potentiel normal d'un couple tel que le couple ferrocène-ferricinium, couple dont le potentiel ne dépend pas du solvant si l'on accepte l'hypothèse de Strehlow [3].

Il vient alors en comparant (7) à (6) et (8) :

$$E_j = \frac{RT}{F} \ln {}^{S_1}\Gamma^{S_2}_{X^-}. \qquad (9)$$

Le potentiel de jonction liquide est donc directement lié à la différence de solvatation de l'anion X^- par les deux solvants S_1 et S_2.

Nous avons utilisé l'équation (6) et la détermination expérimentale de la force électromotrice de pile ΔE pour déterminer le produit ${}^{S_1}\Gamma^{S_2}_{M^+} . {}^{S_1}\Gamma^{S_2}_{X^-}$ du perchlorate et du trifluoroacétate d'argent lorsque S_1 est l'eau (*e*) et S_2 le nitrométhane (*n*). La cellule expérimentale est représentée sur la figure. Chaque demi-cellule contient une solution C_0 de $AgClO_4$ ou de $AgCF_3CO_2$.

Les résultats expérimentaux pour $AgClO_4$ sont les suivants :

C_0	$\Delta E = E^n - E^e$
1 M.	160 mV
10^{-1} M.	194 »
10^{-2} M.	210 »

Par extrapolation à force ionique nulle, nous trouvons

$$E^n - E^e = 215 \text{ mV} \quad \text{à } 25^o.$$

Sachant que $\log {}^e\Gamma^n_{Ag^+} = 3{,}2$ d'après les travaux de l'un d'entre nous [4], on déduit

$$\log {}^e\Gamma^n_{ClO_4^-} = +0{,}4.$$

Dans le cas du trifluoroacétate d'argent, nous obtenons

$$\log {}^e\Gamma^n_{CF_3CO_2^-} \simeq -1.$$

L'influence d'une miscibilité non nulle des deux solvants peut être étudiée en plaçant dans la cellule présentée sur la figure, deux solutions saturées de $AgClO_4$ (l'une dans l'eau, l'autre dans le nitrométhane). La différence de potentiel aux bornes d'une telle pile devrait être nulle puisque chaque solution est en équilibre avec le même solide $AgClO_4$, donc en équilibre entre elles. Nous trouvons en réalité respectivement :

$$\Delta E = 11 \text{ mV} \quad \text{pour } AgClO_4 \qquad \text{soit} \quad \Delta \log \Gamma = 0{,}2$$

et

$$\Delta E = 55 \text{ mV} \quad \text{pour } AgCF_3CO_2 \qquad \text{soit} \quad \Delta \log \Gamma = 1.$$

C'est pourquoi la valeur de ${}^e\Gamma^n_{CF_3CO_2}$ ne peut être considérée que comme un ordre de grandeur.

La valeur voisine de l'unité pour ${}^{c}\Gamma''_{ClO_4^-}$ est en bon accord avec le fait que ${}^{c}\Gamma^{s}_{ClO_4^-}$ a été trouvé proche de cette même valeur pour de nombreux solvants aprotoniques (4).

Enfin ce résultat peut être rapproché de ceux de Parker (5) qui admet que E_j est voisin de zéro pour la pile

$$\underset{S_1}{Ag/AgClO_4} \; \underset{Et_4N^+}{//Picrate//} \; \underset{S_2}{AgClO_4/Ag}.$$

On peut cependant s'interroger sur le rôle du compartiment supplémentaire (picrate $Et_4 N^+$) qui impose alors des hypothèses également supplémentaires pour permettre d'admettre que le potentiel de jonction E_j demeure nul.

Nous nous sommes limités au cas de solvants dissociants non miscibles; mais dans ce cadre relativement étroit, la méthode proposée nous apparaît mieux adaptée que la mesure de solubilité d'espèces ioniques pour la détermination du produit ${}^{S_1}\Gamma^{S_2}_{M^+} \cdot {}^{S_1}\Gamma^{S_2}_{X^-}$.

Note. — Au moment d'envoyer cette Note, nous prenons connaissance de l'article de Gavach et coll. (6) qui traite de l'équilibre de distribution de sels organiques RX entre l'eau et le nitrométhane en présence d'un électrolyte minéral. Les auteurs font appel, comme nous venons de le faire, à la notion de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) J. Guggenheim, *Phys. Chem.*, 33, 1929, p. 842.
(2) J. Badoz-Lambling, J. Desbarres et A. Quéré, *Anal. Letters*, 5, 1972, p. 729.
(3) H. M. Koepp, H. Wendt et H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 483.
(4) J. C. Bardin, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1972.
(5) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp et M. E. Waghorme, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1148.
(6) P. Seta et Cl. Gavach, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4111.

Laboratoire
de Chimie analytique générale,
associé au C. N. R. S.,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 5.

CHIMIE MINÉRALE. — *Anions non oxygénés du soufre dans l'eutectique* LiCl—KCl *fondu.* Note (*) de MM. **Jean-Pol Bernard**, **André de Haan** et **Henry Van der Poorten**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié par chronopotentiométrie et spectrophotométrie des solutions de sulfures entre 400 et 420°C dans l'eutectique LiCl-KCl purifié. Ces solutions évoluent dans le temps et on assiste à une oxydation des ions sulfure $S^{=}$ en ions polysulfure $S_x^{=}$ et polyhyposulfure S_y^{-}. On a étudié les réactions d'électrode et on a attribué les transitions chronopotentiométriques et les bandes d'absorption spectrophotométrique correspondantes à chacune de ces espèces. On a pu déterminer en particulier que les formes solubles de soufre dans LiCl-KCl donnant lieu à la coloration bleue correspondent à des ions polyhyposulfure.

Dix ans après les travaux de Delarue [(1), (2), (3)] et de Molina (4) sur les propriétés électrochimiques du soufre dans l'eutectique LiCl—KCl fondu, ce problème suscite un très net regain d'intérêt en raison d'une application possible de ce milieu dans les accumulateurs lithium-soufre. Divers auteurs ont récemment repris l'étude des solutions bleues de soufre dans l'eutectique LiCl—KCl fondu [(5) à (9)]. Ces recherches conduisent généralement à une interprétation basée sur diverses formes anioniques de l'ion soufre ($S_x^{=}$, S_3^{-}, S_2^{-}). Cependant, dans la plupart des cas, ces formes ont été identifiées dans l'eutectique en présence de soufre fondu; or ce contact permanent influence certainement la nature des anions formés.

Ces considérations nous ont conduits à entreprendre une étude électrochimique et spectrophotométrique des solutions d'anions non oxygénés du soufre dans l'eutectique LiCl—KCl fondu entre 400 et 420°C.

L'eutectique est purifié selon la méthode classique suivie d'une préélectrolyse sous 1,3 V et placé dans une cellule de « pyrex » où les électrodes peuvent être manœuvrées sous atmosphère contrôlée.

L'étude par voie électrochimique fait essentiellement appel à la technique chronopotentiométrique sur électrode d'or. L'électrode auxiliaire est également en or et les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^{+} (fraction molaire 10^{-1} en AgCl dans l'eutectique).

Les enregistrements spectrophotométriques sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 139 UV-visible simple faisceau adapté pour le travail à haute température.

Dans tous les essais, les ions sulfure sont introduits sous forme de sulfure de calcium CaS pur à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} molaire.

Les chronopotentiogrammes enregistrés au départ de ces solutions présentent trois transitions anodiques dont les $U_{1/4}$ valent respectivement $-0{,}2$, $-0{,}1$ et $+0{,}3$ V et paradoxalement une transition de réduction à $-0{,}5$ V.

La constance du produit $I\tau^{1/2}$ de la loi de Sand peut être vérifiée pour chacune des transitions pendant un court laps de temps, mais on observe ensuite une évolution de la valeur de ce produit qui témoigne de la transformation permanente du milieu. Parallèlement, la coloration de la solution passe du jaune au vert, puis au bleu.

Comme le produit $I\tau^{1/2}$ relatif à chaque espèce est proportionnel à la concentration, il est possible de suivre l'évolution de leur teneur respective. La figure 1 montre que les espèces s'oxydant à — 0,2 et — 0,1 V disparaissent assez rapidement, alors que les espèces subissant une oxydation à + 0,3 V ou une réduction à — 0,5 V apparaissent, passent par

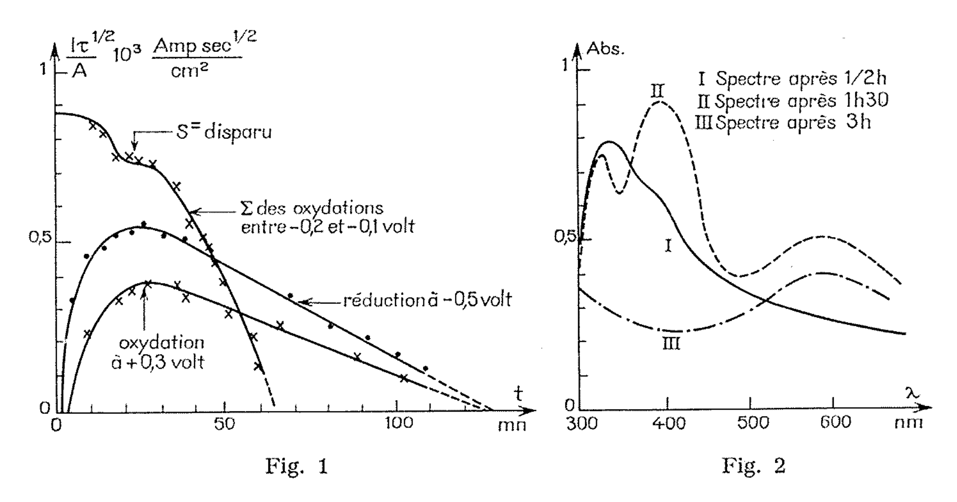


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Cinétique d'évolution des solutions de sulfures dans LiCl-KCl à 420°C.

Fig. 2. — Spectre d'une solution de CaS dans LiCl-KCl à 400°C.

une concentration maximale et disparaissent simultanément du milieu réactionnel. Après quelques heures, le bain est exempt de toute forme de soufre et on retrouve des condensations de soufre S (0) sur les parois froides de la tête de cellule. D'autre part, par l'immersion de soufre liquide dans l'eutectique, on n'enregistre aucune transition tant anodique que cathodique, même après 24 h de contact permanent. Le soufre élémentaire semble donc insoluble dans l'eutectique pur.

Les fonctions d'onde chronopotentiométrique ont été étudiées pour les différentes réactions d'électrode. Leur analyse révèle que les lois :

$$U = f\left(\log \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)$$

dans le cas d'une première transition et

$$U = f\left(\log \frac{t^{1/2} - \tau^{1/2}}{(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - t^{1/2}}\right)$$

dans le cas d'une seconde, sont vérifiées. On peut en conclure que les réactions d'électrode sont réversibles et mettent en présence des espèces solubles. Le nombre d'électrons échangés pour chaque réaction envisagée est déterminé à partir des coefficients angulaires des fonctions correspondantes et sont repris dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

$U_{1/4}$	—0,2	—0,1	+0,3	—0,5
$\left(\frac{RT}{z.F}\right)_{mes}$ 410°C	0,128	0,127	0,075	0,073
z	1	2	2	1

Sur la base du nombre d'électrons échangés, de la succession des potentiels de quart-onde et des cinétiques d'évolution tant en oxydation qu'en réduction, on peut établir que les étapes électrochimiques correspondant aux différentes transitions sont respectivement :

		$U_{1/4}$ (volt)
Oxydations :	$S^{=} \rightarrow S^{-} + e^{-}$	—0,2
	$S_x^{=} \rightarrow S_x + 2\,e^{-}$	—0,1
	$S_y^{-} \rightarrow S^{+} + S_{y-1} + 2\,e^{-}$	+0,3
Réduction :	$S_y^{-} + e^{-} \rightarrow S_y^{=}$	—0,5

Dans cette attribution, on admet que les produits ultimes de la réduction et de l'oxydation sont respectivement $S^{=}$ et S^{+} et, que du fait de leur similitude d'évolution, les transitions à + 0,3 et 0,5 V correspondent à la même espèce S_y^{-}.

Les espèces ainsi formées ne subsistent pas nécessairement sous cette forme dans le milieu, elles peuvent réagir avant ou après le processus électrochimique pour donner lieu à la formation de polysulfures $S_x^{=}$ ou de polyhyposulfures S_y^{-}.

D'après divers auteurs [(7) à (10)] les valeurs de x les plus probables seraient inférieures ou égales à 5 et celles de y égales à 2 ou 3.

L'évolution spontanée du milieu qui se traduit par une oxydation de l'ion sulfure dans un bain très soigneusement purifié doit, d'autre part, être imputée au solvant lui-même, dont le potentiel rédox est assez fortement positif (le potentiel de repos par rapport à l'électrode de référence est de + 0,3 V). Elle conduit à des équilibres qui donnent lieu à la formation de polysulfures, de polyhyposulfures et finalement de soufre élémentaire qui quitte le milieu réactionnel.

L'étude spectrophotométrique de solutions de sulfures permet l'enregistrement de spectres qui présentent trois maximums distincts à 320, 390 et 590 nm (*fig.* 2). Ces spectres évoluent également dans le temps et fournissent des renseignements très précieux.

Immédiatement après la dissolution du CaS, seul se manifeste le maximum d'absorption à 320 nm, ensuite apparaît celui à 390 nm, et enfin, lorsque ces deux premiers décroissent, celui à 590 nm augmente. Ce dernier finit par subsister seul, pour finalement disparaître à son tour. Le bullage d'un gaz oxydant, tel HCl ou O_2, accélère ce processus. Par contre, l'addition de CaS dans un milieu ne présentant plus que le maximum à 590 nm fait immédiatement disparaître ce dernier et réapparaître les deux autres.

Ces résultats confirment donc l'étude chronopotentiométrique et indiquent que les solutions étudiées contiennent trois espèces différentes $S^=$, $S_x^=$ et S_y^- correspondant respectivement aux bandes à 320, 390 et 590 nm.

Nous [11] poursuivons cette étude en vue de préciser les cinétiques des réactions d'électrode et la stœchiométrie des ions intervenant dans les équilibres.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) G. Delarue, *Bull. Soc. chim. Fr*, 1960, p. 906.
(2) G. Delarue, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1654.
(3) G. Delarue, *Chimie analytique*, 44, 1962, p. 91.
(4) R. Molina, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1001.
(5) F. G. Bodewig et J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 607.
(6) F. G. Bodewig et J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 904.
(7) W. Giggenbach, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1308.
(8) D. M. Gruen, R. L. Beth et A. J. Ziglen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1972, p. 6691.
(9) J. H. Kennedy et F. Adamo, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, p. 1518.
(10) R. Tegman, *Chemica Scripta*, 2, 1972, p. 63.
(11) J. P. Bernard, *Thèse de Doctorat*, en préparation au laboratoire d'Electrochimie de la Faculté Polytechnique de Mons.

Laboratoire d'Electrochimie,
Faculté Polytechnique de Mons,
rue de l'Epargne,
7000, Mons,
Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction d'équilibre entre le sodium, le baryum et leurs chlorures fondus.* Note (*) de Mme **Hélène Ostertag** et Mlle **Geneviève Veisse**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction d'équilibre $2\,Na + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + 2\,NaCl$ a été étudiée à 1000°C. Le désaccord entre les isothermes théorique et expérimentale s'explique par l'existence de molécules doubles Na_2, Ba_2, Na_2Cl_2 et de chaleurs de mélange. En effet, la meilleure valeur de la constante d'équilibre a été trouvée pour la réaction : $Na_2 + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + Na_2Cl_2$.

Nous avons entrepris l'étude à l'état fondu de l'équilibre

$$2\,Na + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + 2\,NaCL.$$

Ce système n'a jamais été étudié à l'état pur. Jellinek et coll. [1] l'avaient brièvement examiné dans le cas particulier où la phase métallique était dissoute dans du plomb fondu. En outre, notre travail nous a permis de vérifier que l'alliage Na-Ba forme réellement une seule phase à l'état liquide, alors que dans le système analogue Na-Ca-Cl [2], les alliages Na-Ca présentent une importante lacune de miscibilité en-dessous de 1175°C. Par ailleurs, les sels $BaCl_2$ et NaCl sont totalement miscibles à l'état fondu; l'équilibre comprend trois constituants indépendants répartis en trois phases, il est donc bivariant.

Réalisation pratique. — Nous avons étudié l'équilibre à 1000°C, température à laquelle tous les constituants sont fondus. Le sodium étant plus facile à manipuler, nous sommes partis de mélanges de sodium et de chlorure de baryum préalablement fondu selon la méthode décrite par l'un de nous [3], avec addition de chlorure de sodium pour certains essais.

Les réactions ont été effectuées dans des tubes en nickel doublés par un tube de protection en acier étiré, les deux tubes étant fermés par soudure autogène; cet ensemble a fait ses preuves dans un travail antérieur [4]. Le nickel n'est pas attaqué et résiste parfaitement au mélange réactionnel. Après agitation pendant 15 mn à 1000°C, le tube est maintenu pendant 15 mn à cette même température pour permettre la décantation des phases, puis trempé dans l'eau pour fixer la composition de l'équilibre à cette température.

A l'ouverture du creuset, les deux phases se présentent sous forme d'un bloc cylindrique. Du fait de la grande fluidité de la phase métallique au moment de la trempe, et malgré sa faible densité par rapport aux sels, elle est aspirée vers le fond et forme un tourbillon incrusté dans la phase saline. De ce fait la séparation est malaisée. Par digestion dans l'alcool absolu, l'alliage métallique se dissout sous forme d'alcoolats, tandis que les sels très compacts restent pratiquement inattaqués. Ce procédé permet d'isoler proprement la phase saline.

Analyse. — L'analyse des deux phases s'effectue de façon identique. Parmi toutes les méthodes utilisées, nous constatons que les dosages gravimétriques ($BaSO_4$, Na_2SO_4 et AgCl) sont de loin les plus précis et les plus fiables. En effet, les ions Ba^{2+} gênent le dosage volumétrique des ions Cl^-. D'autre part, la séparation des ions Ba^{2+} s'imposait, car leur présence en grand excès, surtout dans nos phases salines, ne permet pas

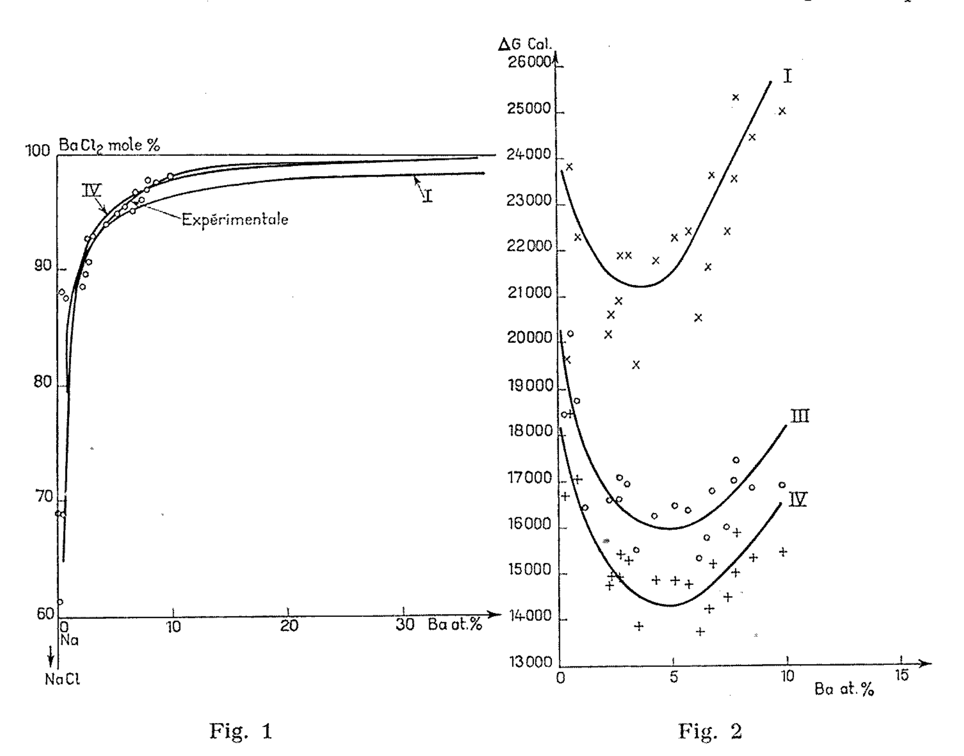


Fig. 1 Fig. 2

la détermination précise du sodium : leur interférence est trop sensible. Le baryum a donc été séparé et dosé par précipitation sous forme de $BaSO_4$ et le sodium déterminé dans le filtrat par évaporation sous forme de Na_2SO_4 avec une précision de l'ordre de 0,1-0,2 %, bien supérieure à celle obtenue par spectrophotométrie de flamme ($\pm$ 2 %) ou par dosage à l'électrode de verre au sodium (1 %).

Résultats. — Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'isotherme de la réaction à 1000°C (*fig.* 1). Cette isotherme s'écarte considérablement de la courbe théorique I calculée à partir des données thermodynamiques. Certes l'incertitude sur les grandeurs thermodynamiques, en particulier sur l'enthalpie et l'entropie de formation du chlorure de baryum, est très grande, mais le désaccord entre les résultats expérimentaux et théoriques nous a incités à rechercher si l'existence de molécules doubles pouvait être admise, et à déterminer leur effet.

A partir des constantes de dissociation des molécules de Na_2 et de Na_2Cl_2 en phase gazeuse, nous avons calculé le taux à 1000°C de Na_2 qui, selon les auteurs [(5), (6)], s'élève à 5 ou 8 %, et pour le sel : à 90-95 % de molécules Na_2Cl_2. La spectrographie de masse a même révélé l'existence de cations Na_2Cl^+ et $Na_3Cl_2^+$ dès 800-900°C (7). Nous pouvons supposer qu'en phase liquide, ces taux sont au moins aussi élevés.

D'autre part, l'étude des diagrammes de solidification Na-Ba et NaCl-$BaCl_2$, Na-NaCl et Ba-$BaCl_2$, nous ont permis, en appliquant la loi de Raoult, de conclure à l'existence d'une forte teneur en molécules de Ba_2 ou d'ions Ba_2^{2+}, de l'ordre de 90 %.

Pour tenir compte de ces associations moléculaires ou ioniques, nous avons cherché à exprimer de façon plus correcte la réaction d'équilibre qui peut prendre les formes suivantes (tous les corps étant fondus :)

(I) $2\,Na + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + 2\,NaCl$

(II) $Na_2 + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + 2\,NaCl,$

(III) $2\,Na + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + Na_2Cl_2,$

(IV) $Na_2 + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + Na_2Cl_2,$

(V) $2\,Na + BaCl_2 \rightleftharpoons 1/2\,Ba_2 + NaCl,$

la forme (I) étant celle utilisée pour le calcul théorique. On remarque effectivement que la constance de K est bien meilleure lorsque la réaction est écrite sous la forme (III) et (IV). Ceci se traduit également dans la représentation graphique par le fait, que l'isotherme (III) ou (IV) épouse de plus près la courbe expérimentale. Pour la clarté de la figure, nous n'avons pas représenté l'isotherme de la réaction (II) très voisine de (I), ni celle de (III) très proche de (IV).

En introduisant les taux de molécules doubles indiqués plus haut dans les expressions des énergies libres correspondant à ces différentes réactions, on peut évaluer leur incidence sur cette grandeur comme étant de l'ordre de 7 700 cal. Ce chiffre est légèrement supérieur, de 1150 cal, à la différence entre l'énergie libre expérimentale correspondant à la réaction (I), et celle calculée théoriquement. Cette différence représente alors la somme des énergies libres de mélange des métaux entre eux, des sels entre eux et des métaux dans les sels. Dans la mesure où ces grandeurs ou les enthalpies correspondantes ont été déterminées expérimentalement, on peut constater que nos chiffres sont du même ordre.

Les courbes donnant l'énergie libre sous ces différentes formes en fonction de la concentration du baryum dans les métaux (*fig.* 2), montrent que c'est la dissolution de ce métal dans l'alliage et dans les sels, qui joue le rôle décisif dans l'apparition des chaleurs de mélange. Malgré la dispersion des points, nous observons un minimum de ΔG à 4-5 % de baryum dans la phase métallique. Ce fait avait déjà été constaté par H. Ostertag lors

de l'étude du système Ba-Ca-Cl à 1000°C [(3), (8)]. Ces deux équilibres sont comparables, car leurs phases salines, pour l'un comme pour l'autre, sont composées d'environ 95 % mol de $BaCl_2$.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) K. Jellinek, *Lehrbuch der phys. Chem.*, 4, Stuttgart, 1933; K. Jellinek et Czerwinski, *Z. physik. Chem.*, 18, 1924, p. 395 et *Z. anorg. allgem. Chem.*, 139, 1924, p. 233.

(2) E. Rinck, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 395 et 20, 1945, p. 444.

(3) H. Ostertag, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 791.

(4) H. Ostertag et A.-Cl. Scotte, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 109.

(5) Gordon, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 100.

(6) Benton et Inatomi, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1946.

(7) L. N. Gorokhov, V. S. Khodeev et P. A. Akiskin, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 2597 et *Nouveau Traité de Chimie minérale* (*Sodium*), p. 302.

(8) H. Ostertag, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1052.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de deux phases nouvelles dans le système* Ba_3UO_6, x Er_2O_3. Note (*) de MM. **Bernard Philibert** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Ba_3UO_6, x Er_2O_3, met en évidence deux phases nouvelles, l'une cubique ($x = 0{,}05$) de paramètre $a = 8{,}879$ Å, l'autre orthorhombique ($x = 0{,}92$) de paramètres $a = 6{,}153$ Å, $b = 6{,}119$ Å, $c = 8{,}632$ Å. Le composé $Ba_3UEr_2O_9$ n'a pu être synthétisé.

L'étude du système Ba_3UO_6, x Er_2O_3 [1] fut entreprise pour examiner les possibilités de passage entre l'oxyde mixte Ba_3UO_6 [2] et une phase éventuelle $Ba_3UEr_2O_9$ de structure perovskite dont rien *a priori* n'excluait la possibilité d'existence.

Deux méthodes de préparation par recuit dans l'état solide ont été envisagées : les schémas réactionnels sont les suivants :

Méthode 1 :

$$3\,BaCO_3 + 1/3\,U_3O_8 + x\,Er_2O_3 + 1/6\,O_2 \rightarrow Ba_3UO_6,\ x\,Er_2O_3 + 3\,CO_2\uparrow;$$

Méthode 2 :

$$Ba_3UO_6 + x\,Er_2O_3 \rightarrow Ba_3UO_6,\ x\,Er_2O_3;$$

dans les deux cas, les recuits ont été menés à 1300-1350°C durant 3 jours, à l'air, en nacelles de platine.

Les résultats de l'étude par diffraction X des échantillons obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I

Composition	Phases observées
$0 < x < 0{,}05$	Ba_3UO_6 + phase cubique A
$x = 0{,}05$	Phase cubique A
$0{,}05 < x < 0{,}92$	» » A + phase orthorhombique B
$x = 0{,}92$	» orthorhombique B
$x > 0{,}92$	» » B + Er_2O_3

Les diagrammes X des phases nouvelles A et B ont été indexées (tableaux II et III), la phase A est cubique $a = 8{,}879$ Å et la phase B est orthorhombique $a = 6{,}513$ Å, $b = 6{,}119$ Å et $c = 8{,}632$ Å.

Les phases A et B dérivent toutes deux de la structure perovskite : leur formule s'écrit conventionnellement :

$$\left[\left(\mathrm{Ba}_{\frac{3}{2+x}}\,\mathrm{U}_{\frac{1}{2+x}}\,\mathrm{Er}_{\frac{2x}{2+x}}\right)\mathrm{O}_3\right]_n,$$

avec $n = 8$ pour la phase A et 4 pour la phase B.

La valeur expérimentale des paramètres a été comparée à la valeur théorique calculée par la méthode des invariants ([3]). Dans le tableau IV, figurent le paramètre théorique calculé et le paramètre équivalent a_e qui se déduit des résultats expérimentaux par la relation $a_e = (V/n)^{1/3}$ (V, volume d'une maille contenant n molécules $MeMe'O_3$).

TABLEAU II

Indexation de Ba_3UO_6, 0,05 Er_2O_3

$h\ k\ l$	$(1/d^2)_{calc}$	$(1/d^2)_{mes}$
1 1 1.....	0,0380	0,0381
2 0 0.....	0,0507	0,0508
2 2 0.....	0,1015	0,1018
3 1 1.....	0,1395	0,1396
4 0 0.....	0,2029	0,2033
3 3 1.....	0,2410	0,2417
4 2 0.....	0,2537	0,2538
4 2 2.....	0,3044	0,3047
3 3 3..... 5 1 1.....	0,3424	0,3428
4 4 0.....	0,4059	0,4057
5 3 1.....	0,4439	0,4449
6 0 0..... 4 4 2.....	0,4566	0,4557
6 2 0.....	0,5074	0,5077
5 3 3.....	0,5454	0,5461
4 4 4.....	0,6088	0,6093
7 1 1..... 5 1 1.....	0,6469	0,6475
6 4 2.....	0,7103	0,7109
7 3 1..... 5 5 3.....	0,7484	0,7487
8 0 0.....	0,8118	0,8122
7 3 3.....	0,8498	0,8507
8 2 2..... 6 6 0.....	0,9132	0,9138
7 5 1..... 5 5 5.....	0,9513	0,9515
8 4 0.....	1,0147	1,0147
9 1 1..... 7 5 3.....	1,0528	1,0528
6 6 4.....	1,1162	1,1158
9 3 1.....	1,1542	1,1542
8 4 4.....	1,2176	1,2178
9 3 3..... 7 7 1..... 7 5 5.....	1,2557	1,2558
10 2 0..... 8 6 2.....	1,3191	1,3196
9 5 1..... 7 7 3.....	1,3572	1,3573
9 5 3.....	1,4587	1,4589
10 4 0..... 8 6 4.....	1,4713	1,4712
10 4 2.....	1,5221	1,5219
11 1 1..... 7 7 5.....	1,5601	1,5602

L'accord entre les valeurs calculée et expérimentale est très bon.

Comment interpréter ces résultats? Nous supposons qu'il y a compétition entre le baryum et l'erbium pour occuper les sites dodécaédriques. Si l'erbium a tendance à occuper de tels sites, il s'ensuit pour la phase

$Ba_3UEr_2O_9$ une diminution très forte du facteur de tolérance de Goldschmidt qui deviendrait inférieur à 0,80.

TABLEAU III

Indexation de Ba_3UO_6, 0,92 Er_2O_3

h k l	$(1/d^2)_{calc}$	$(1/d^2)_{mes}$
1 0 1	0,0398	0,0390
0 1 1	0,0401	
1 1 0	0,0531	0,0533
0 2 0	0,1067	
2 0 0	0,1057	0,1069
1 1 2	0,1068	
1 0 3	0,1472	
0 1 3	0,1474	
2 1 1	0,1466	0,1467
1 2 1	0,1458	
2 2 0	0,2124	0,2128
0 0 4	0,2148	0,2147
1 3 0	0,2666	
3 1 0	0,2646	0,2671
2 2 2	0,2661	
1 1 4	0,2678	
3 1 2	0,3183	0,3184
1 3 2	0,3203	
2 0 4	0,3205	0,3205
0 2 4	0,3215	
4 0 0	0,4229	0,4320
0 4 0	0,4269	0,4274
2 2 4	0,4272	
4 0 2	0,4766	
0 4 2	0,4806	
1 3 4	0,4813	
3 1 4	0,4793	0,4809
3 3 0	0,4780	
0 0 6	0,4831	
2 4 0	0,5327	
4 2 0	0,5297	0,5322
3 3 2	0,5317	
1 1 6	0,5363	0,5362
4 0 4	0,6377	0,6378
0 4 4	0,6417	0,6418
5 1 2	0,7412	0,7412
4 2 4	0,7444	0,7450
1 5 2	0,7472	
2 4 4	0,7474	0,7478
1 3 6	0,7497	
3 1 6	0,7477	
4 4 0	0,8499	0,8502
0 0 8	0,8590	0,8589
6 0 0	0,9516	0,9553
5 3 2	0,9547	
0 6 0	0,9606	
3 5 2	0,9587	0,9607
3 3 6	0,9612	
0 2 8	0,9657	0,9656
2 0 8	0,9647	
6 2 0	1,0584	1,0584
4 4 4	1,0646	1,0648
2 6 0	1,0664	1,0698
2 2 8	1,0714	
6 0 4	1,1664	1,1666
5 1 6	1,1707	1,1710
1 5 6	1,1767	1,1768
0 6 4	1,1754	
6 2 4	1,2731	1,2728
2 6 4	1,2811	1,2817
4 0 8	1,2819	
0 4 8	1,2859	1,2878

Ce phénomène, comme le montrent des essais actuellement en cours, n'est pas spécifique de l'erbium. Des faits analogues se produisent avec bon nombre d'ions des lanthanides : de nouveaux résultats seront publiés prochainement.

TABLEAU IV

x	Paramètre expérimental	a_c	a_{calc}
0,05.........	$a = 8{,}87_9$ Å	4,440 Å	(4,45 ± 0,01) Å
0,92.........	$a = 6{,}153$ Å $b = 6{,}119$ Å $c = 8{,}632$ Å	$4{,}33_1$ Å	(4,327 ± 0,010) Å

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) B. PHILIBERT, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, 4 juin 1968.

(2) H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 508-513.

(3) P. POIX, *Bull. Soc. franç. Cér.*, 1966, juillet-septembre p. 3-13.

Laboratoire de Chimie minérale,
Centre Scientifique d'Orsay,
Université de Paris XI,
Bât. 420, F,
91400 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés* $AgLTe_2$ *formés par les éléments des terres rares.* Note (*) de Mmes **Marie-Paule Pardo**, **Maud Julien-Pouzol** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $AgLTe_2$ présentent trois types cristallins :
1° une structure quadratique de type nouveau, pour L = Gd à Tm et pour Y;
2° une structure hexagonale type $CuScS_2$ pour L = Dy à Lu et pour Y. Ces composés sont exactement stœchiométriques;
3° une structure hexagonale extrêmement voisine de la précédente dans le seul cas de Gd, formant un domaine d'homogénéité continu jusqu'à la composition $Ag_2Gd_{2/3}Te_2$.
On précise les températures de transition

quadratique (B. T.) ⇌ hexagonal (H. T.).

On donne une interprétation structurale des deux types hexagonaux.

Dans les systèmes L_2Te_3-Ag_2Te formés par les éléments L des lanthanides et par l'yttrium, nous avons caractérisé deux séries de composés de formules générales $AgLTe_2$ et Ag_3LTe_3 (ou $Ag_2L_{2/3}Te_2$). Nous ne décrirons ici que les premiers de ces composés.

Les préparations sont effectuées par union directe des éléments en ampoule de silice scellée sous vide. Les ampoules sont portées très progressivement à la température de 1100°C, que l'on maintient 2 h, puis sont ensuite refroidies lentement, ou recuites à des températures constantes et trempées.

Les lanthanides de la première moitié de la famille ne donnent aucune combinaison. On n'observe des composés de formule $AgLTe_2$ qu'à partir du gadolinium et pour l'yttrium — à l'exception toutefois de l'ytterbium dont l'état d'oxydation + 3 est peu stable sous forme de combinaison tellururée.

Les composés $AgLTe_2$ sont décrits ici pour la première fois. Ils sont généralement dimorphes : les formes de basse température sont quadratiques Q; les formes de haute température appartiennent à deux structures hexagonales extrêmement analogues : H_1 pour le gadolinium, H_2 pour les autres lanthanides à partir du terbium, et pour l'yttrium. Le composé $AgLuTe_2$ est le seul à ne présenter qu'une seule forme cristalline, hexagonale H_2.

Les points de transition entre les deux variétés ont été déterminés par analyse thermique différentielle et confirmés par des trempes effectuées sur des produits recuits à des températures situées de part et d'autre des accidents thermiques d'A. T. D. Nous proposons les températures de transition suivantes (en °C) :

Gd	Dy	Ho	Er	Y
708	504	518	488	520

TABLEAU I

Paramètres des formes quadratiques des composés $AgLTe_2$

	a (Å)	c (Å)	d (calculée g.cm^{-3})
Gd............	7,172	4,633	7,02
Dy............	7,125	4,583	7,50
Ho............	7,103	4,575	7,60
Er............	7,097	4,553	7,60
Tm............	7,080	4,532	7,78
Y............	7,126	4,581	6,45

TABLEAU II

Paramètres des formes hexagonales type H_2 *des composés* $AgLTe_2$

	a (Å)	c (Å)	d (calculée g.cm^{-3})
Dy............	4,319	7,01	7,72
Ho............	4,305	7,01	7,80
Er............	4,299	7,00	7,86
Tm............	4,288	6,99	7,94
Lu............	4,279	6,99	8,06
Y............	4,323	7,03	6,60

PHASES QUADRATIQUES Q. — Elles sont obtenues à partir des produits préparés à haute température, par des recuits vers 400-450°C, ou par refroidissement lent.

Les diagrammes de Weissenberg et de précession d'un monocristal de $AgErTe_2$ mettent en évidence un réseau quadratique, de paramètres : $a = 7{,}09$ Å, $c = 4{,}55$ Å, $c/a = 1{,}558$. La maille contient deux masses formulaires. La seule condition systématique que présentent les indices des réflexions est $h = 2n$ pour $h\,0\,0$; elle est compatible avec les deux groupes spatiaux $P\,4\,2_1\,2$ et $P\,\bar{4}\,2_1\,m$. La structure cristalline de ces composés est en cours de résolution.

PHASES HEXAGONALES H_2. — Elles sont obtenues lorsque les composés $AgLTe_2$ sont trempés depuis des températures supérieures à celle des points de transition.

Les diagrammes de poudre s'interprêtent dans un réseau hexagonal simple, et l'étude d'un monocristal de $AgErTe_2$ montre que le réseau est trigonal de type primitif, sans condition particulière d'extinction, avec : $a = 4{,}30$ Å, $c = 7{,}00$ Å, $c/a = 1{,}628$. La maille contient une masse formulaire.

Pour tous les éléments, du dysprosium au lutécium, la variation très régulière des paramètres a et c en fonction des rayons des ions trivalents

des terres rares établit que tous les composés $AgLTe_2$ correspondants ont le même type structural.

Par ailleurs, il n'existe aucune solution solide au voisinage de la composition $AgLTe_2$, le long des systèmes L_2Te_3-Ag_2Te, comme l'atteste la constance des paramètres de produits dont les compositions globales sont situées de part et d'autre.

Cet ensemble de faits nous conduit à admettre que ces composés possèdent la structure type $CuScS_2$ qui vient d'être décrite par J. P. Dismukes et R. T. Smith (1).

Phase hexagonale H_1. — Bien que le diagramme de diffraction du composé $AgGdTe_2$ soit extrêmement voisin de ceux des composés hexagonaux précédents, nous avons été amenés à le différencier pour les raisons suivantes :

1° une discontinuité se manifeste lorsqu'on compare les paramètres de $AgGdTe_2$ à ceux des composés hexagonaux type H_2 : les paramètres a et c de ce composé sont supérieures à ceux que l'on obtient par extrapolation des seconds. Une telle discontinuité semble établir que la structure de $AgGdTe_2$ n'est pas entièrement identique à celle des composés de type H_2;

2° la température de transition de $AgGdTe_2$ quadr. $\rightleftharpoons$ hex. H_1 est environ 200° plus élevée que les températures de transition des autres composés quadr. $\rightleftharpoons$ hex. H_2;

3° une solution solide existe dans le système Gd_2Te_3-Ag_2Te, entre les compositions $n = 0,50$ et $0,75$ [$n = Ag/(Ag + Gd)$], et le composé $AgGdTe_2$ constitue ainsi l'une des limites du domaine d'homogénéité. Au contraire, les composés de type H_2 sont exactement stœchiométriques. A l'intérieur du domaine, les paramètres a et c varient régulièrement en fonction de la compostion, et ont pour valeurs extrêmes :

$$n = 0,50\ (AgGdTe_2) : \quad a = 4,43\ \text{Å}, \quad c = 7,24\ \text{Å}, \quad \frac{c}{a} = 1,633;$$

$$n = 0,75\ (Ag_2Gd_{2/3}Te_2) : \quad a = 4,50\ \text{Å}, \quad c = 7,28\ \text{Å}, \quad \frac{c}{a} = 1,618.$$

L'étude d'un monocristal correspondant à la composition $n = 0,75$, conduit à un réseau trigonal primitif, sans condition d'extinction, comme celui des composés H_2. La maille contient alors la formule $Ag_2Gd_{2/3}Te_2$ et, puisqu'il n'y a pas de réflexions de surstructures, les atomes de gadolinium sont distribués de façon désordonnée sur l'unique site de la terre rare. C'est la structure décrite pour $Cu_2Er_{2/3}S_2$ par Ballestracci et Bertaut (2). Dans la solution solide

$$Ag_{2-x}\,Gd_{\frac{2+x}{3}}Te_2 \qquad (\text{avec } 0 \leq x \leq 1),$$

les sites de l'argent deviennent progressivement lacunaires lorsque x

augmente, pour ne contenir, à la composition limite $AgGdTe_2$, qu'un seul atome réparti au hasard sur deux sites équivalents. Parallèlement le site de la terre rare se remplit.

Finalement, les structures H_2 type $CuScS_2$ et H_1 type $Cu_2Er_{2/3}S_2$ ne diffèrent que par l'occupation des sites par l'atome monovalent. Pour la composition $AgLTe_2$ dans le type H_1, l'atome d'argent occupe de façon désordonnée deux sites équivalents, tandis que dans le type H_2 un seul de ces sites est rempli, l'autre pouvant être regardé comme vide. Le type H_2 serait ainsi une forme ordonnée de la structure désordonnée H_1. On sait que les formes ordonnées sont plus compactes que les formes désordonnées, d'où la discontinuité observée dans les paramètres. De plus, le fait que la température de transition de $AgGdTe_2$ soit nettement plus élevée que les autres, peut également être associé au passage à un désordre structural caractéristique des températures élevées.

Nous nous proposons de démontrer cette interprétation par une étude structurale complète de monocristaux de $AgErTe_2$ et de $AgGdTe_2$.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) J. P. DISMUKES et R. T. SMITH, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1971, p. 913-922.
(2) R. BALLESTRACCI et F. BERTAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 575.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 26,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination des domaines de stabilité des solutions solides* (Mn, Fe) S *cubiques et hexagonales en fonction de la température et de la pression de soufre.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq** et **Jean-Pierre Delmaire**, transmise par M. Georges Champetier.

Les équilibres entre les solutions solides (Mn, Fe) S cubiques et hexagonales ont été déterminés dans l'espace : température-pression de soufre et rapport Fe/Mn + Fe.

Nous avons montré [1] que les solutions solides non-stœchiométriques $(Mn_{1-y}Fe_y)_{1-x}S$ existent sous deux formes allotropiques différentes : phase cubique type NaCl et phase hexagonale type NiAs. La structure cristalline a une influence déterminante sur les propriétés électriques et la non-stœchiométrie de ces sulfures.

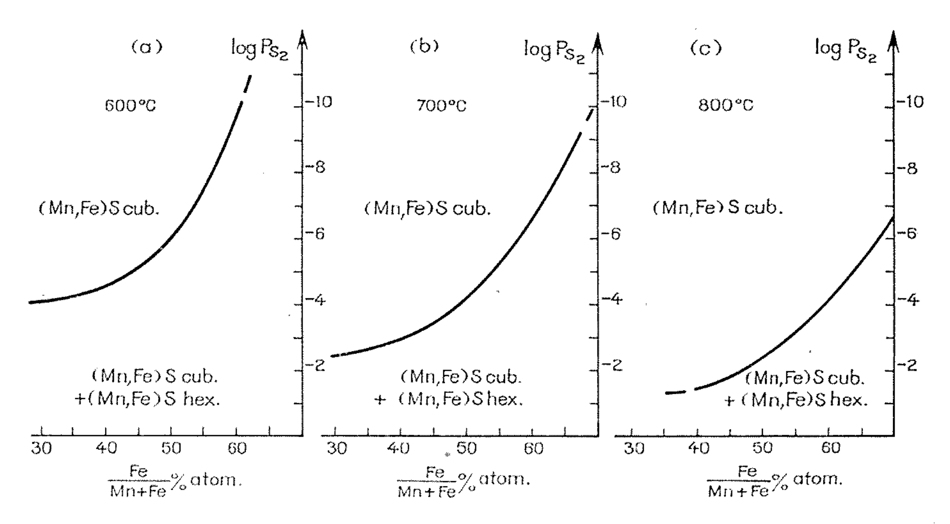


Fig. 1. — Domaines d'équilibre de la solution solide $(Mn_yFe_{1-y})_{1-x}S$ cubique type NaCl dans le plan composition, pression partielle de soufre (atm.) à 600, 700 et 800°C.

La phase cubique, très proche de $Mn_{1-x}S$ pur [2] est un semi-conducteur de résistance élevée, avec un écart à la stœchiométrie faible, tandis que la phase hexagonale, très proche de $Fe_{1-x}S$ pur, présente une conductivité électrique élevée [[1], [3]] avec une forte variation de la composition chimique [[4], [5]].

Les limites des zones de stabilité de ces deux phases dépendent des trois paramètres : rapport Fe/Mn + Fe, température et pression de soufre.

Les deux domaines monophasés sont séparés par un domaine à deux phases dans lequel les solutions solides, hexagonales et cubiques sont en équilibre.

La pression de soufre limite de la phase cubique homogène a été définie par thermogravimétrie isotherme à pression de soufre variable [6]. Cette méthode est beaucoup plus précise que l'étude des variations des propriétés électriques. En effet, l'expérience montre que la résistance électrique d'un mélange biphasé très dispersé est peu affectée par la

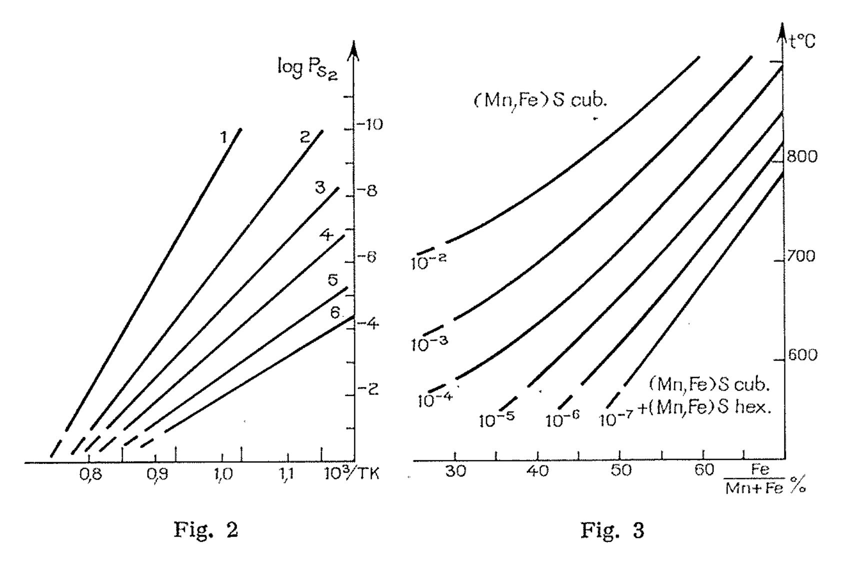


Fig. 2. — Variation de la pression partielle de soufre d'équilibre en fonction de (1/T)°K, pour différentes compositions Fe/Mn + Fe. 1 : 70 %; 2 : 60 %; 3 : 55 %; 4 : 50 %; 5 : 40 %; et 6 : 30 %.

Fig. 3. — Domaines d'équilibre de la solution solide $(Mn_yFe_{1-y})_{1-x}S$ cubique type NaCl dans le plan température-composition en fonction de la pression partielle de soufre.

présence d'une petite quantité de phase hexagonale plus conductrice. Par contre, la variation de masse est beaucoup plus sensible :

L'écart à la stœchiométrie de la phase cubique est faible (de l'ordre de 10^{-3}), cet écart est près de 100 fois plus grand pour la phase hexagonale : la pression de soufre d'équilibre correspond au changement de pente de la courbe isotherme de variation de masse en fonction de la pression de soufre.

Dans un intervalle de température de 600 à 900°C, pour des pressions de soufre variant de 10^{-1} à 10^{-10} atm. et pour des compositions Fe/Mn + Fe comprises entre 30 et 70 % en atomes, nous avons défini complètement la surface d'équilibre de la phase cubique dans l'espace température-pression de soufre-rapport Fe/Mn + Fe (*fig.* 1 et 3).

Pour un rapport Fe/Mn + Fe donné, la pression de soufre d'équilibre est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2).

Dans le plan (P_{S_2}, 1/T) les droites d'équation $\log P_{S_2} = (A/T) + B$ sont sensiblement concourantes avec :

$$A = -25\,800, \quad B = 19{,}8 \quad \text{pour} \quad \frac{Fe}{Mn + Fe} = 60\ \%,$$

$$A = -17\,100, \quad B = 13{,}6 \quad \text{pour} \quad \frac{Fe}{Mn + Fe} = 50\ \%,$$

$$A = -14\,500, \quad B = 11{,}9 \quad \text{pour} \quad \frac{Fe}{Mn + Fe} = 40\ \%.$$

Le domaine de la phase hexagonale est plus restreint : cette phase ne devient homogène que pour des rapports Fe/Mn + Fe supérieurs à 90 % comme le montre l'analyse radiocristallographique.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 139.

(2) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.

(3) H. I. Kaplan et W. L. Worrel, *The chemistry of extended defects in nonmetallic solids*, par Le Roy Eyring et Michael O'Keeffe (North-Holland Publishing Company, Amsterdam-Londres, 1970).

(4) T. Rosenquist, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.

(5) J. P. Delmaire, *Thèse*, Amiens, 1972.

(6) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy, et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1157.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude d'un nitrure de formule* CaGaN. Note (*) de MM. **Patrick Verdier**, **Roger Marchand** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le nitrure CaGaN peut être préparé par réaction entre Ca_3N_2 et GaN ou par action sous azote de Ca_3N_2 sur le gallium métallique. Il cristallise dans le système quadratique (groupe spatial $P\,4/n\,m\,m$); les paramètres de la maille élémentaire sont $a = b = 3{,}57$ Å, $c = 7{,}55$ Å. Ses propriétés ont été étudiées; il présente en particulier une conductibilité électrique assez élevée qui le différencie des nitrures doubles à caractère salin.

Les composés azotés ternaires contenant du gallium se répartissent en deux groupes. Les phases de type T_2GaN, T_3GaN, $T_3Ga_2N_x$ et $T_5Ga_3N_x$ (T = métal de transition) [(1) à (8)] sont les plus nombreuses et forment une classe apparentée à celle des alliages. Le second groupe est seulement représenté par Li_3GaN_2 de Juza et Hund (9) et par Mg_3GaN_3 que nous avons décrit dans une Note précédente (10) : ce sont des nitrures doubles à caractère salin.

Nous avons étendu notre étude aux systèmes comprenant un métal alcalinoterreux et nous donnons ici quelques résultats obtenus avec le calcium. Trois composés, correspondant respectivement à des rapports atomiques Ca/Ga égaux à 7, 3 et 1, ont été mis en évidence dans le système Ca/Ga/N qui se différencie nettement du système analogue du magnésium puisqu'aucun de ces composés ne se situe dans le binaire Ca_3N_2-GaN. Ils sont tous en effet déficitaires en azote et présentent un caractère métallique d'autant plus marqué que la teneur en gallium est plus importante. Contrairement à Mg_3GaN_3, ils ne libèrent pas totalement leur azote sous forme ammoniacale; ces nitrures appartiennent au premier groupe.

Le plus riche en gallium est le nitrure CaGaN que nous décrivons ici. Il peut être obtenu de plusieurs façons :

— par réaction mutuelle entre les deux nitrures simples Ca_3N_2 et GaN, employés dans les proportions relatives convenables, en tubes d'acier inoxydable 18/8 scellés sous atmosphère d'azote, selon

$$(1)\qquad Ca_3N_2 + 3\,GaN \rightarrow 3\,CaGaN + N_2\nearrow.$$

Cette réaction débute à une température inférieure à 800°C, nettement moins élevée que le seuil thermique de combinaison de Mg_3N_2 avec GaN (∼ 900°C). Nos expériences ont généralement été effectuées à 875°C; on obtient alors un produit pulvérulent;

— par action à la même température, en nacelle d'alumine et sous atmosphère d'azote, du calcium métallique sur le nitrure de gallium,

réaction qui se ramène d'ailleurs à la réaction (1) puisqu'elle a lieu à une température supérieure au seuil de nitruration du calcium, situé vers 650°C. Les essais de synthèse selon (2),

(2) $$Ca + GaN \rightarrow CaGaN$$

réalisés sous vide, conduisent toujours à la formation de quantités plus ou moins importantes d'alliages, notamment de la phase $CaGa_{1,92}$ décrite par Bruzzone [11];

— par réaction, en nacelle ou creuset d'alumine et sous atmosphère d'azote, entre nitrure de calcium et gallium métallique selon

(3) $$Ca_3N_2 + 3\,Ga + 1/2\,N_2 \rightarrow 3\,CaGaN.$$

Le début de la fixation d'azote, déterminé par thermogravimétrie, se situe vers 700°C; il correspond au seuil de la réaction ci-dessus, le gallium, seul, restant inerte dans ces conditions et ne pouvant être nitruré que sous ammoniac. Les manipulations ont été conduites à des températures allant de 800 à 1000°C. On utilise généralement un léger excès de Ca_3N_2.

On recueille par cette méthode des agrégats assez compacts de monocristaux dont l'éclat et la couleur rappellent ceux de l'or.

Une étude sur monocristal a permis de déterminer la maille quadratique de CaGaN de paramètres

$$a = b = 3,570\,(1)\ \text{Å}, \qquad c = 7,558\,(2)\ \text{Å},$$

avec entre parenthèses la valeur de l'écart type.

La densité, déterminée par mesure de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorométhane a été trouvée égale à 4,29 d'où $Z = 2$ ($d_{calc} = 4,268$); cette valeur légèrement élevée de la densité expérimentale peut s'expliquer par la présence dans l'échantillon de $CaGa_{1,92}$ ($d \sim 4,7$), en faible proportion.

La règle d'extinction $h\,k\,0 : h + k = 2\,n$ est compatible avec le groupe spatial $P\,4/n\,m\,m$, les trois atomes indépendants étant placés en position $2\,c$: $0,\ 1/2,\ z;\ 1/2,\ 0,\ \bar{z}$. La détermination complète de la structure est actuellement en cours.

TABLEAU

Diagramme Debye-Scherrer de CaGaN (K_α Cu)

I/I_0	$h\,k\,l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
m	0 0 1	7,5	7,558
tf	1 0 1	3,22	3,228
TTF	1 0 2	2,593	2,595
TTF	{1 1 0, 0 0 3}	2,523	{2,525, 2,519}
f	1 1 1	2,395	2,394
m	1 0 3	2,058	2,058
f	0 0 4	1,889	1,889
F	2 0 0	1,784	1,785
tf	2 0 1	1,737	1,737
f	1 0 4	1,669	1,670
m	{1 1 4, 0 0 5}	1,512	{1,513, 1,512}
F	2 1 2	1,471	1,471
tf	2 0 3	1,457	1,456
f	1 0 5	1,392	1,392
f	2 1 3	1,349	1,349
m	2 0 4	1,298	1,298
f	{2 2 0, 0 0 6}	1,262	{1,262, 1,260}
tf	2 1 4	1,220	1,220

Le tableau ci-dessus donne les distances interréticulaires des différents plans *h k l* déduites du diagramme Debye-Scherrer.

Le nitrure CaGaN est très peu sensible à l'humidité. Il se dissout aisément en milieu chlorhydrique ou nitrique. Son analyse chimique a fourni les résultats suivants : CaGaN, calculé %, Ca 32,37; Ga 56,31; N 11,31; trouvé %, Ca 32,0; Ga 55,8; N ammoniacal 9,4 soit 83,1 % de l'azote total. L'azote total a été déterminé par mesure de gain de masse lors de la réaction avec l'oxygène (prise d'essai : 109,1 mg; gain de masse : calculé, 22,9 mg; observé, 22,6 mg correspondant à 11,5 % N total).

Cette réaction, suivie par thermogravimétrie, débute vers 650°C. Son évolution varie avec les conditions expérimentales. Avec une vitesse de chauffage relativement élevée (4°C/mn) nous avons observé, à 965°C, une véritable combustion du produit. Le terme final est toujours un mélange d'oxyde de calcium et de gallate $CaGa_2O_4$:

(4) $$2\,CaGaN + 5/2\,O_2 \rightarrow CaO + CaGa_2O_4 + N_2\nearrow.$$

Sous vide entretenu de 10^{-5} Torr, CaGaN se décompose dès 650°C avec perte d'azote et de calcium et formation des phases $CaGa_{1,92}$ et $CaGa_{2,07}$ [11]. Par contre, sous atmosphère d'azote, il est encore stable à la température de 1000°C.

La propriété la plus remarquable de CaGaN est sa conductibilité électrique qui s'avère élevée d'après nos premières mesures. Nous avons vérifié que cette conductibilité était bien de type métallique.

Des recherches préliminaires nous ont permis d'obtenir avec le strontium le dérivé analogue à CaGaN et les recherches avec le baryum sont en cours. Ce genre de composés, de formule MGaN, n'avait pas encore été rencontré avec le gallium.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) H. H. STADELMAIER et A. C. FRAKER, *Z. Metallkunde*, 53, 1962, p. 48.
(2) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY, *Monatsh. Chem.*, 95, 1964, p. 156, 178, 1212, 1242.
(3) H. NOWOTNY, W. JEITSCHKO et F. BENESOVSKY, *Planseeber. Pulvermet.*, 12, 1964, p. 31.
(4) C. SAMSON, J. P. BOUCHAUD et R. FRUCHART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.
(5) W. RIEGER, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 232.
(6) H. G. MEISSNER et K. SCHUBERT, *Z. Metallkunde*, 56, 1965, p. 523.
(7) H. HASCHKE, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY, *Monatsh. Chem.*, 98, 1967, p. 2157.
(8) O. BECKMANN, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 1465.
(9) R. JUZA et F. HUND, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 13.
(10) P. VERDIER, R. MARCHAND et J. LANG, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1002.
(11) G. BRUZZONE, *Bol. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 24, 1966, p. 113.

Laboratoire
de Chimie minérale C,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1) : *Sur la corrélation entre la distance interfonctionnelle et les constantes de dissociation des diamines stéroïdiques*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Mazaleyrat**, **Alain Tchapla** et **Qui Khuong Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les différences de la première et de la seconde constante de basicité (ΔpK) des quatre diamino-3.20 prégnène-5 dépendent de leur distance interfonctionnelle, ce qui montre que la relation électrostatique de Bjerrum est applicable aux molécules bifonctionnelles en solution même lorsque les deux fonctions sont relativement éloignées.

Les propriétés biologiques des composés bifonctionnels peuvent être liées à la distance séparant les deux fonctions (2a). Ceci semble être le cas pour certaines diamines stéroïdiques dans lesquelles les deux fonctions se trouvent à une distance appropriée pour qu'il y ait interactions entre la molécule et les deux brins de la double hélice de l'ADN [(2b), (3)]. Afin de prévoir ce genre d'activité, il a semblé intéressant d'examiner s'il existe une méthode simple permettant de comparer la distance interfonctionnelle des diamines en solution.

Une telle méthode a été proposée il y a longtemps par Bjerrum (4). Elle est basée sur le fait que le ΔpK de diacides est fonction de l'interaction coulombienne existant entre les deux fonctions chargées, et établit par conséquent une relation entre le ΔpK et la distance interfonctionnelle.

Les résultats de Legrand, Delaroff et Mathieu (5) concernant l'influence de substituants lointains sur le pK des phénols stéroïdiques permettent de supposer que cette interaction électrostatique reste suffisamment importante même lorsque les deux fonctions sont relativement éloignées et que de ce fait la corrélation de Bjerrum est applicable.

Pour vérifier ce point nous avons mesuré le pK_{MCS} apparent des quatre isomères de dichlorhydrates de diamino-3.20 prégnène-5 selon les indications de Simon et coll. (6).

Ces résultats, le ΔpK calculé et les distances interfonctionnelles mesurées sur un modèle de Dreiding, sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I

*Corrélation distance interfonctionnelle-*ΔpK *des diamino-*3.20 *prégnène-*5

Isomère	pK_1 ([a])	pK_2 ([a])	ΔpK	Distance (Å) ([b])
3 β, 20 α, Δ 5	8,78	9,75	0,97	12,2
3 α, 20 α, Δ 5	8,61	9,74	1,13	11,0
3 β, 20 β, Δ 5	8,49	9,58	1,09	11,0
3 α, 20 β, Δ 5	8,12	9,54	1,41	9,7

([a]) Les pK reportés sont ceux obtenus par la méthode de Speakmann ([7]) applicable aux dichlorhydrates de diamines ([8]). Les valeurs sont la moyenne de celles obtenues à partir des courbes de sept titrages indépendants établis à 25°C. La méthode des moindres carrés appliquée aux déviations donne comme erreur maximale 0,02 u pK.

([b]) Pour mesurer la distance entre les deux fonctions, on considère dans chaque cas la conformation où les interactions étaient minimales. On a reporté les moyennes de dix mesures de distance indépendantes faites pour chaque isomère sur modèle Dreiding. L'erreur maximale est de 0,2 Å.

Ce tableau montre effectivement la corrélation attendue entre le ΔpK et la distance des deux fonctions amine : en effet le ΔpK augmente lorsque la distance interfonctionnelle diminue.

Il reste cependant à vérifier si la variation du ΔpK n'est pas due à un autre facteur que la distance entre les fonctions considérées. Il est connu en effet que l'équation de Bjerrum est constituée de deux termes :

$$\Delta pK = \frac{A}{r\,D} + \log s$$

dont le premier (terme électrostatique) traduit la différence d'énergie des deux dissociations, et le second (terme statistique) dépend de la basicité relative des deux fonctions correspondantes ([9]) qui peut être évaluée à partir des monoamines de structure semblable à celle des diamines étudiées.

L'examen du tableau II montre que les valeurs des pK des monoamines sont relativement voisines, et que de ce fait, la valeur de « log *s* » est très voisine de 0,60 (trouvé : 0,61 et 0,63).

TABLEAU II

pK *des monoamines en* 3 *et en* 20 *à squelette prégnène-*5

Isomère.........	3 β	20 β (*)	3 α	20 α (*)
pK............	8,81	8,68	8,91	9,04

(*) « *s* » est calculé par l'équation d'Adams ([10]) : $s = (K_A + K_B)^2/K_A K_B$ où K_A et K_B sont les constantes de dissociation des deux monoamines correspondantes. On doit signaler que les monoamines 20 α et 20 β utilisées comme références possèdent en fait un groupement hydroxyle en 3 β. L'influence à longue distance de ce groupement, qui ne porte pas de charge entière, sur le pK de l'amine doit être faible ([5]) et la fonction OH ne doit pas intervenir de manière appréciable dans la grandeur du terme « log *s* ».

La valeur du ΔpK des diamines correspondantes est nettement supérieure à la valeur du terme « log *s* »; on peut donc affirmer que la variation des valeurs de ΔpK est due au terme électrostatique, c'est-à-dire à la distance interfonctionnelle.

Ces résultats confirment les conclusions d'après lesquelles deux groupements, même loin l'un de l'autre, peuvent avoir des interactions électrostatiques [(5), (11)]. Le fait que les influences enregistrées ici soient relativement importantes est dû à ce que l'un des deux groupements porte une charge positive entière.

En outre, il est à remarquer que l'ordre d'action de ces diamines en tant que stabilisants thermiques de l'ADN (3) :

$$(3\beta, 20\alpha > 3\beta, 20\beta > 3\alpha, 20\alpha > 3\alpha, 20\beta)$$

est comparable à leur ordre de variation de ΔpK. Il est possible que cette activité soit déterminée par la distance entre les deux groupements aminés. Dans ce cas, la mesure des constantes de basicité de ce genre de composés serait un moyen commode permettant d'apporter des renseignements quant à leur possibilité d'interactions avec l'ADN.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

Précédente publication sur ce sujet :

(1) *Alcaloïdes stéroïdiques*, CLVIII : J. P. Alazard et X. Lusinchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

(2) (*a*) H. R. Mahler, R. Goutarel, Q. Khuong-Huu et M. Truong-Ho, *Biochem.*, 5, 1966, p. 2177; R. Goutarel, H. R. Mahler, G. Green, Q. Khuong-Huu, A. Cavé, C. Conreur, F. X. Jarreau et J. Hannart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4575. — (*b*) J. M. Saucier, P. Lefresne et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 731.

(3) H. R. Mahler, G. Green, R. Goutarel et Q. Khuong-Huu, *Biochem.*, 7, 1968, p. 1568.

(4) N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, 106, 1923, p. 220.

(5) M. Legrand, V. Delaroff et J. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1346.

(6) W. Simon, G. H. Lissy, A. Morikofer et E. Heilbronner, *Scheinbare Dissoziationskonstanten*, Juris Verlag, Zürich, 1959,

(7) J. Speakman, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 855.

(8) G. Gelbart et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2639.

(9) Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2203 et références citées.

(10) E. Q. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1503.

(11) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1965, p. 345; R. F. Zurcher, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1380 et 46, 1963, p. 2054; J. Mathieu, M. Legrand et J. Valls, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 549; M. Pesez et J. Bartos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1928; D. Bertin et N. Nedelec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 406.

J.-P. M. et A. T. : *C. N. R. S.*,
Groupe de Recherche n° 12,
2 à 8, rue Henri-Dunant,
94320 *Thiais;*

Q. K.-H. : *C. N. R. S.*,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

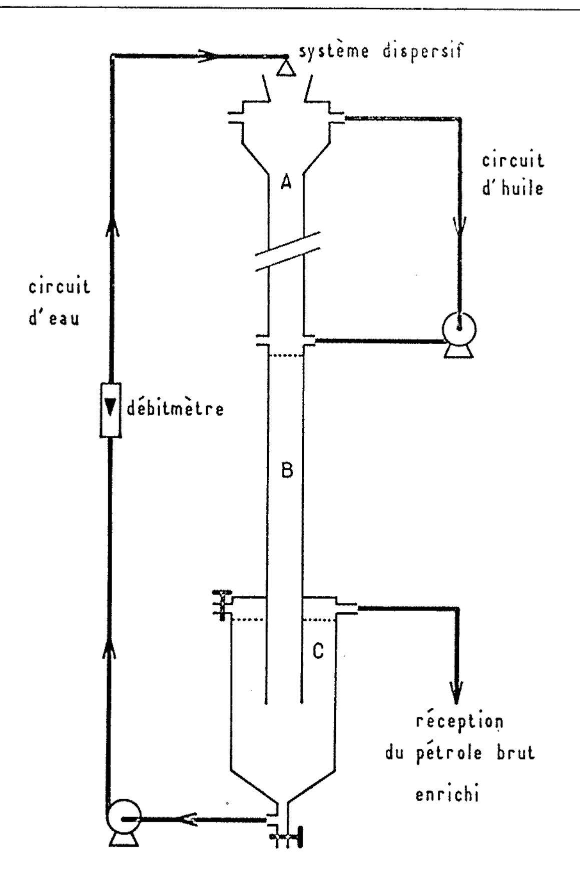
CHIMIE PHYSIQUE. — *Technique du moussage, étendue au système liquide-liquide (phase aqueuse-phase huile).* Note (*) de M. **Jean-François Coste**, présentée par M. Georges Champetier.

L'extension, à l'interface pétrole brut-solution aqueuse, de la technique classique du moussage, dans une colonne à contre-courant, permet d'augmenter notablement la concentration de certaines substances (acides naphténiques, asphaltènes, porphyrines) adsorbées à l'interface et responsables de la stabilité de l'émulsion.

Certaines substances chimiques contenues dans les pétroles bruts ont tendance à s'adsorber à l'interface phase aqueuse-phase huile et sont à l'origine de la stabilité de l'émulsion d'eau dans le pétrole, émulsion qui provoque de sérieux problèmes lors de la mise en exploitation des gisements. Ces travaux ont pour but de rechercher ces composés ce qui nécessite l'obtention de fractions représentatives des constituants responsables du film interfacial. En vue de séparer ces constituants, un dispositif a été mis au point. Le principe repose sur la technique classique de « moussage sélectif » (1) propre au système gaz-liquide, étendue ici au système de deux liquides non miscibles (phase aqueuse et phase huile). Les substances tensio-actives initialement contenues dans l'une des phases sont séparées par l'artifice de la formation d'une « mousse » huile-eau dont le rôle est d'accroître l'aire de la surface de séparation entre les deux fluides. Le phénomène de base est l'adsorption, entraînant une augmentation de concentration en substance active, à l'interface : l'adsorption se traduit par une diminution de tension interfaciale entre les deux phases.

Le montage expérimental (*fig.*) comprend essentiellement une colonne à contre-courant, de type à pulvérisation. L'huile circule depuis la mi-hauteur de la colonne jusqu'à la partie supérieure où la phase aqueuse dispersée, par un système à pulvérisation, parcourt la colonne, par différence de masse volumique avec l'huile.

Les gouttelettes de phase dispersée, traversant tout d'abord une zone de pétrole brut, s'entourent d'une couche adsorbée de substances tensio-actives liposolubles. Puis, dans la moitié inférieure de la colonne, ces gouttelettes s'empilent, sous forme d'une « mousse » formée de polyèdres de phase aqueuse séparés par des films minces de phase continue, dont le drainage entraîne un enrichissement en produits actifs, au niveau de l'interface. Finalement, au bas de la colonne, après coalescence de la phase dispersée, les phases séparées sont recueillies : une phase organique



Remarque : les fluides peuvent ne pas circuler en circuit fermé.

provenant de la rupture des films, et une phase aqueuse, à l'intérieur de laquelle des fractions de film ont pu se disperser, lors de la rupture.

Les dosages de quatre espèces chimiques ont été effectués sur la phase organique recueillie après moussage, et sur le brut initial, par des méthodes de l'industrie pétrolière, pour trois types différents de pétrole brut. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

TABLEAU

	Pétrole brut n° 1		Pétrole brut n° 2		Pétrole brut n° 3	
	Edjeleh (Algérie)		Gassi Touil (Algérie)		Émeraude marine (Congo)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Indice d'acide (mg KOH/g)....	0,030	0,045	0,010	0,060	3,20	2,90
Asphaltènes (%)...	0,02	0,042	0,03	0,041	0,10	1,10
Vanadium (10^{-6})...	3,4	3,0	2,2	3,0	7,5	8,5
Nickel (10^{-6})......	2,6	2,0	1,5	1,8	44	53

Après moussage, un enrichissement quasi général de chacune des espèces chimiques apparaît très clairement, sur ce tableau.

Cependant, la diminution de l'indice d'acide, pour le brut n° 3, peut correspondre à l'apparition, au cours de la rupture des films interfaciaux, d'une microémulsion d'huile dans la phase aqueuse, liée à la présence d'acides naphténiques. La chose est confirmée par l'analyse de cette phase aqueuse, après extraction par le diéthyléther.

La diminution en vanadium et en nickel, pour le pétrole n° 1, peut être attribuée au même phénomène.

Le processus de moussage se traduit par une augmentation de concentration en acides napthéniques, en asphaltènes, en vanadium et nickel, métaux présents dans les porphyrines dans lesquelles ils sont associés à des ensembles tétrapyroliques; toutes ces substances sont connues pour s'adsorber à l'interface phase aqueuse-phase huile.

La technique du moussage étendue au système de deux liquides non miscibles permet donc, dans le cas du système phase aqueuse-phase huile, d'augmenter la concentration de quelques espèces chimiques présentes à l'interface et responsables de la stabilité de l'émulsion.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) A. PARIS, *L'industrie chimique*, 53, 1966, p. 307-314.

Département
de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
route de Mende,
34033 *Montpellier-Cedex*
et
E. L. F.-R. E.,
D. R. T. E. N.,
Boussens,
31360 *Saint-Martory*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos d'une nouvelle variété d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates cubiques : le système binaire eau-pyrrolidine.* Note (*) de Mme LUCE CARBONNEL, M. JEAN-CLAUDE ROSSO et Mme CLAUDE CARANONI, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide du système eau-pyrrolidine étudiés pour la première fois montrent qu'il existe un hydrate $C_4H_9N.5{,}75\ H_2O$. C'est un clathrate de type I qui fond à — 0,8°C. Son domaine est encadré par deux eutexies à — 8,5 et — 78,0°C.

Après avoir établi des diagrammes de phases eau-éthers cycliques [(1), (2)] et apporté de ce fait des informations nouvelles sur les hydrates clathrates cubiques (3), deux d'entre nous ont entrepris de rechercher si d'autres hétérocycles de diamètres convenables étaient susceptibles de jouer le rôle de « locataire » dans des réseaux cubiques d'eau solide. L'identification du clathrate lacunaire $X.34\ H_2O$ de l'isoxazole (4) a conduit à sélectionner des hétérocycles azotés de diamètres de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å pour examiner le comportement de leurs solutions aqueuses et tenter de déceler des phases nouvelles. Le système eau-pyrrolidine dans lequel nous avons rencontré un clathrate du type I ($8\ X.46\ H_2O$) est décrit dans la présente Note.

Le produit employé : pyrrolidine (pureté supérieure à 99 %) fournie par « Fluka », fond à — 63, 0°C en accord avec la valeur portée dans les tables de constantes (5).

La méthode d'investigation utilisée est l'analyse thermique directe et différentielle, pratiquée à l'échauffement sur des mélanges préalablement refroidis par trempe, puis soumis si nécessaire au recuit (6). Tandis que les solutions étendues cristallisent spontanément au refroidissement brutal dans l'azote liquide, les solutions concentrées et la pyrrolidine pure réclament un traitement thermique, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

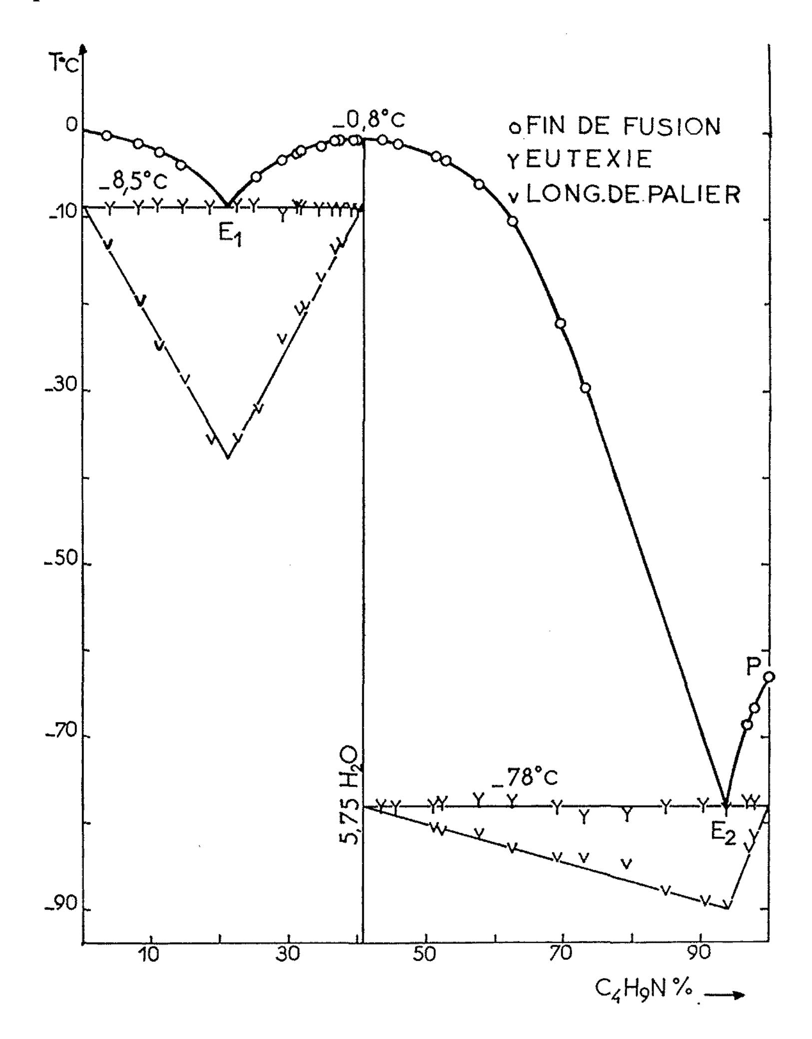
Le diagramme de phases est reproduit sur la figure, les compositions pondérales sont portées en abscisses, les températures exprimées en degrés Celsius en ordonnées. Il est d'une interprétation facile, puisqu'il montre une phase intermédiaire à fusion congruente dont le domaine d'existence réduit à la droite verticale d'abscisses 40,71 est encadré par deux eutexies. C'est l'étude calorimétrique de ces invariants qui fixe sans ambiguïté la formule de la combinaison.

Les mélanges de composition comprise entre 0 et 40,5 % cristallisent aisément au refroidissement, l'analyse thermique subséquente fournit des courbes sur lesquelles on note un palier d'eutexie à — 8,5°C suivi d'une fin de fusion à température variable. Le diagramme des effets thermiques (graphique de Tammann), porté sous l'horizontale d'invariance, s'annule

à 0 et 40,7 % et présente un maximum à 21,1 %. Il s'agit d'une eutexie faisant intervenir comme phases solides la glace et un hydrate :

$$\text{à} - 8{,}5^{\circ}\text{C} : \quad \text{Liq } E_1 \ (21{,}1\ \%) \ \underset{}{\overset{\text{refroidissement}}{\rightleftharpoons}} \ \text{Glace} + \text{hydrate} \ (40{,}7\ \%).$$

Les solutions dont la concentration est supérieure à 41 % cristallisent incomplètement au refroidissement brutal. Pour obtenir des courbes d'ana-



lyse thermique exploitables, il faut soumettre les échantillons à un recuit de quelques heures à — 90°. Par analyse thermique, on obtient des courbes accusant un palier plus ou moins important à — 78,0°C. La construction de Tammann reproduite sous l'invariant E_2 donne les coordonnées des phases qui y participent.

$$\text{à } 78{,}0^{\circ}\text{C} : \quad \text{Liq } E_2 \ (94\ \%) \ \overset{\text{refroidissement}}{\rightleftharpoons} \ \text{P.anhydre} + \text{hydrate} \ (40{,}7\ \%).$$

La composition 40,7 % assigne à l'hydrate la formule $C_4H_9N.5,75\ H_2O$, soit : $8\ C_4H_9N.46\ H_2O$. On note que les deux eutexies s'annulent simultanément à cette composition, on en déduit que la phase correspondante cristallise sans écart de composition.

Le liquidus se compose de trois tronçons bien renseignés par les températures de fin de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique : la branche de glace OE_1 qui s'abaisse jusqu'à — 8,5°C, celle du clathrate E_1E_2 qui présente un maximum net et confirme la composition de la phase $P.5,75\ H_2O$ et son point de fusion : — 0,8°C et E_2P le long de laquelle les solutions saturées abandonnent les cristaux de pyrrolidine anhydre.

La formule établie, il restait, avant de classer cette espèce nouvelle parmi les clathrates, à prouver que sa structure était bien identique à celle des hydrates des éthers cycliques déjà connus. Nous avons fait appel au laboratoire de cristallographie physique de l'Université de Provence et M. le Professeur Capella a mis ses appareils à notre disposition. On sait que les clathrates de type I correspondent à une maille cubique de 12 Å édifiée par 46 molécules d'eau et ménageant six cavités tétrakaïdécaédriques ellipsoïdales (6,4 et 5,8 Å) et deux cavités dodécaédriques de 5 Å de diamètre. La structure hôtesse appartient au groupe d'espace P *m* 3 *n*. Le degré d'occupation des vastes lacunes est toujours égal à l'unité, celui des cages dodécaédriques varie entre 0 et 1. Les formules possibles sont donc comprises entre $6\ X$ et $8\ X.46\ H_2O$ soit pour une molécule locataire entre $X.7,67\ H_2O$ et $X.5,75\ H_2O$ [(8), (3)].

Nous avons choisi comme phase de référence l'hydrate du dioxolanne $DO.7,3\ H_2O$ dont nous avons récemment publié l'existence (1). Les cristaux sont obtenus directement dans un mortier de porcelaine rempli d'azote liquide. La solution de concentration calculée y est versée, les cristaux sont broyés au fur et à mesure de leur formation et placés sur le porte échantillon du goniomètre réfrigéré par un jet d'azote. La comparaison des diffractogrammes obtenus à partir de la raie K_α du cuivre montre que les pics occupent des positions identiques.

Nous avons au cours de la même série d'expériences enregistré dans des conditions analogues les diffractogrammes des trois clathrates cubiques (type II, groupe d'espace F *d* 3 *m*) suivants : tétrahydrofuranne ($THF.17\ H_2O$) dont la structure est bien connue (8), dioxane-1.3 ($D'.34\ H_2O$) et isoxazole ($Is.34\ H_2O$), mis en évidence par deux d'entre nous [(1), (4)]. Ces trois derniers enregistrements sont identiques entre eux, mais différents des deux premiers.

Nous avons donc apporté la preuve cristallographique que la pyrrolidine, hétérocycle azoté pentatomique de 5,3 Å de diamètre donne un clathrate cubique de type I et vérifié à cette occasion que le clathrate lacunaire de l'iosoxazole ($Is.34\ H_2O$) appartient bien au type II. Il nous paraît intéressant de comparer les diagrammes des systèmes eau-pyrrolidine et

eau-oxyde d'éthylène ([3]) car ils présentent des similitudes frappantes; les deux hydrates de même formule, X.5,75 H_2O, sont à fusion congruente, ils voient leur domaine encadré par deux eutexies auxquelles chacun d'eux participe avec l'un ou l'autre des constituants purs. Les deux hétérocycles, de diamètre voisin, occupent totalement les cavités de l'échafaudage. Il en résulte une stabilisation de l'édifice qui demeure intact jusqu'à sont point de fusion.

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136 et 713; 273, série C, 1971, p. 15 et 1397; 274, série C, 1972, p. 553, 1108 et 1868.
([2]) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *Séminaire de Chimie de l'état solide*, 15 mars 1972.
([3]) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
([4]) J. Kaloustian, J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
([5]) *Memento Dunod*, II, Dunod, Paris.
([6]) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
([7]) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry...*, 1967, p. 43.
([8]) C. W. Mak et R. K. Mac Mullan, *J. Phys. Chem.*, 42 (8), 1965, p. 2732.

L. C. et J.-Cl. R. :
*Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
C. U. M. Luminy,*
70, *route L. Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2;

Cl. C. : *Laboratoire
de Cristallographie physique,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,*
13013 *Marseille.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie infrarouge des produits de chimisorption du toluène sur l'alumine.* Note (*) de MM. **Michel Deflin**, **Gérard Cornier**, **Michel Baverez** et **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen du spectre infrarouge des produits de chimisorption du toluène sur l'alumine montre que l'hydrocarbure subit une oxydation à la surface du catalyseur au-dessus de 200°C et se fixe sous la forme de benzoate d'aluminium. La réaction conduit au même composé superficiel que l'action du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque; elle met à nouveau en évidence le caractère oxydant des surfaces aluminiques.

Nous avons montré précédemment que de faibles quantités de toluène peuvent se chimisorber de façon irréversible à la surface d'alumines préalablement activées à haute température sous vide. La réaction a lieu entre 180 et 450°C et se développe sur certains atomes d'aluminium agissant comme centres accepteurs d'électrons (1). Pour préciser la nature des espèces chimisorbées, nous avons entrepris une étude par spectroscopie infrarouge.

Un film d'alumine obtenu en comprimant le solide sous une pression de 8 t/cm^2 à la température ordinaire, est placé dans une cellule d'absorption infrarouge où il est maintenu pendant 6 h à 600°C sous un vide de 10^{-4} mm de mercure. L'échantillon est ensuite mis au contact de l'oxygène à cette même température et sous une pression de 300 mm de mercure. On élimine ainsi les impuretés organiques qui géneraient l'observation du spectre des produits de la réaction. Ce traitement — d'une durée de 5 h — n'exerce pas d'influence significative sur la chimisorption proprement dite; il est suivi d'un dégazage sous vide à 695°C pendant 13 h. On enregistre alors le spectre de l'échantillon (*fig.* 1), puis le toluène est introduit dans la cellule sous une pression comprise entre 1 et 10 mm de mercure. On laisse la réaction se poursuivre plusieurs heures entre 180 et 400°C avant d'évacuer le réactif résiduel et de soumettre la pastille à l'action du vide jusqu'à ce que le spectre ne subisse plus de modification. La figure 1 représente les enregistrements obtenus avant et après un contact d'une durée de 30 h à 260°C sous une pression de 5 mm de mercure. On constate que la chimisorption provoque une légère augmentation de l'intensité des bandes O—H situées à 3 750 et 3 690 cm^{-1} environ et fait naître deux nouvelles bandes O—H pour des fréquences voisines de 3 570 et 3 300 cm^{-1}. On note le développement de très faibles absorptions dans la région des vibrations de valence O—H entre 2 800 et 3100 cm^{-1}. On observe, par ailleurs, l'apparition dans le domaine 1400-1600 cm^{-1}, de plusieurs bandes de forte intensité à 1600, 1555, 1500, 1435 et 1450 cm^{-1}, cette dernière se

manifestant par un épaulement sur le flanc de la bande 1435 cm^{-1}. On remarque, enfin, la présence, sur de nombreux spectres, d'une bande d'intensité relativement faible dont le maximum se place aux environs de 1675 cm^{-1}.

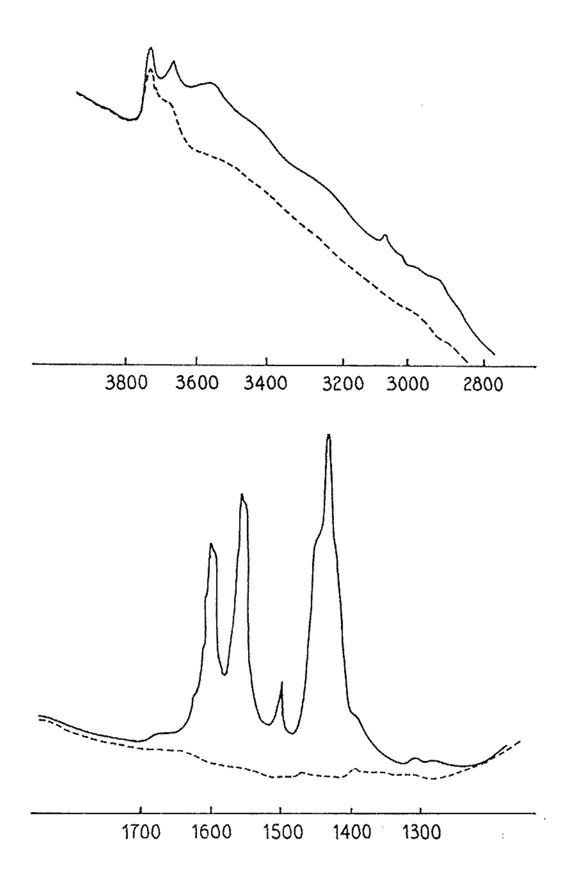


Fig. 1. — Spectre infrarouge d'un film d'alumine.

– – – – avant l'action du toluène; ——— après l'action du toluène.

Les bandes 1600, 1500 et 1450 cm^{-1} sont propres aux vibrations du squelette carboné d'un cycle aromatique. Leur présence, jointe à celle d'une bande de valence O—H à 3 075 cm^{-1}, indique l'existence d'un noyau benzénique monosubstitué dans les produits chimisorbés (2).

Les bandes 1435 et 1555 cm^{-1} doivent être attribuées aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique d'un groupe carboxylique ionisé : leurs positions bien caractéristiques, leurs fortes intensités militent en faveur de cette attribution. La conjugaison du cycle aromatique avec le groupe carboxylique explique, par ailleurs, les intensités inhabituellement fortes des bandes 1600, 1500 et 1450 cm^{-1} (3).

On est ainsi amené à conclure que le *toluène subit une oxydation à la surface de l'alumine et se fixe sur le solide sous la forme de benzoate d'aluminium.*

Diverses observations viennent confirmer ce résultat :

1. On constate que la chimisorption se développe beaucoup plus rapidement si l'on introduit un peu d'oxygène dans le réactif, sans que la nature des produits de réaction en soit, pour autant, modifiée.

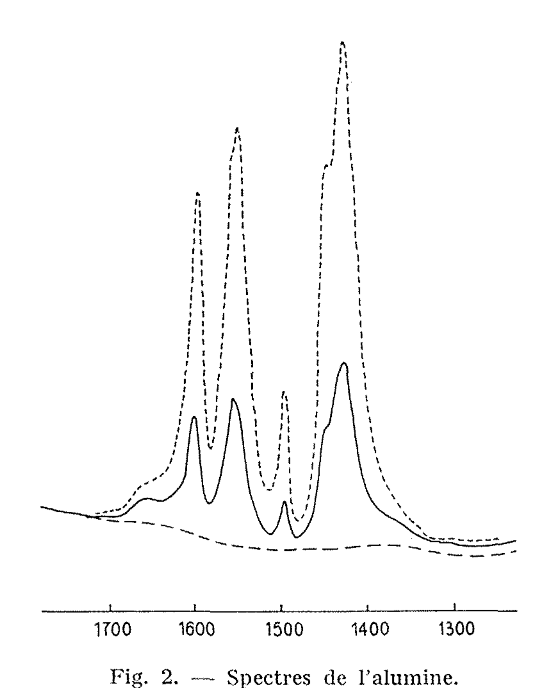


Fig. 2. — Spectres de l'alumine.

- - - - vierge; ——— après action de l'acide benzoïque;

- - - - - après action de benzaldéhyde.

2. Les modifications apportées au spectre dans la région de valence O—H traduisent une réhydratation de la surface du solide aux dépens de l'eau formée au cours de l'oxydation.

3. L'apparition fréquente d'une bande d'absorption au voisinage de 1675 cm^{-1}, imputable à la vibration de valence d'un groupe carbonyle, dénote la formation d'une très faible quantité d'acide benzoïque non ionisé sur l'alumine.

4. Il est connu que les surfaces aluminiques sont capables d'oxyder le benzaldéhyde à température relativement modérée et de fixer irréversiblement ce composé sous la forme de benzoate d'aluminium [1]. A titre de comparaison, nous avons étudié les produits chimisorbés sur notre échantillon d'alumine à la suite de l'action *du benzaldéhyde et de l'acide*

benzoïque. La figure 2 reproduit les spectres que nous avons obtenus, dans la région 1300-1700 cm^{-1}, après un contact à 200°C suivi d'un dégazage sous vide d'une durée de 8 h à cette même température.

On observe une parfaite concordance entre ces tracés et celui qui est représenté sur la figure 1.

L'ensemble de ces résultats montre que l'alumine activée sous vide à température élevée peut oxyder le toluène. La réaction a lieu au-dessus de 180°C et conduit à la formation d'un composé superficiel identique à celui qui résulte de l'action du benzaldéhyde ou de l'acide benzoïque : il s'agit d'un benzoate d'aluminium.

Cette propriété doit être rapprochée de la réaction oxydante que l'alumine manifeste vis-à-vis d'autres composés tels que le méthanol [5].

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) M. DEFLIN, M. BAVEREZ et J. BASTICK, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 757.

(2) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of complex molecules*, Methuen.

(3) J. LECOMTE, *Spectroscopie dans l'infrarouge* (*Handbuch der Physik*, Springer-Verlag).

(4) I. D. CHAPMAN et M. L. HAIR, *Proc. of the Third Intern. Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1965, p. 1091.

(5) R. G. GREENLER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2094.

École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
Laboratoire
de Physicochimie industrielle,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos du concept de germination et croissance des germes dans le cas de réactions de décomposition endothermiques du type solide 1 → solide 2 + gaz.* Note (*) de M. **Jean-Claude Niepce** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Après avoir étudié les décompositions d'un certain nombre d'hydrates salins et d'hydroxydes, les auteurs ont été amenés, pour interpréter leurs observations, à proposer comme mécanisme de ces réactions une suite d'étapes ne faisant pas intervenir la séquence de croissance des germes de la nouvelle phase.

Lorsqu'on provoque l'élimination d'un gaz, préformé ou non dans un édifice cristallin S_1, on est amené à s'interroger sur les processus qui déterminent l'apparition de la phase solide S_2. Nous limiterons ici la discussion aux cas des réactions pour lesquelles aucun phénomène secondaire tel que le frittage ne dissimule les séquences propres de la décomposition. Les exemples qui vont être cités concernent donc exclusivement des transformations endothermiques d'hydrates salins, d'hydroxydes ou de certains carbonates s'effectuant à des températures peu élevées.

Les travaux bibliographiques montrent que la grande majorité des interprétations concernant les résultats d'études cinétiques de telles décompositions repose sur le concept traditionnel de germination et croissance des germes.

Nous rappelons que la germination ou nucléation est le phénomène qui consiste en l'apparition dans la phase initiale S_1 d'un interface délimitant une quantité minimale stable de la phase S_2. Le plus petit domaine stable et homogène de cette phase S_2 est appelé germe. Les germes stabilisés sont aptes à se développer. La croissance est donc l'augmentation de la taille des germes de S_2 au détriment de la phase initiale S_1. Il convient bien entendu de ne pas prendre en considération la croissance de microcristaux de S_2 au détriment d'autres microcristaux de la même phase S_2, ce qui peut avoir lieu au cours du frittage.

Divers résultats expérimentaux concernant l'étude de décompositions semblent montrer qu'il n'est peut être pas convenable, pour les cas précités, de conserver ces vues traditionnelles.

Ainsi lorsqu'on interrompt, à un degré d'avancement assez faible la décomposition réalisée lentement, les domaines transformés à la surface du cristal initial présentent fréquemment l'aspect reproduit par les figures 1 et 2. Ces domaines transformés dès qu'ils sont macroscopiquement observables sont toujours polycristallins, comme le montre la diffraction des rayons X, or l'étude de leur développement fut fréquemment traitée en transposant à ces domaines la théorie de la croissance d'un germe.

Des résultats d'études plus élaborées et que nous citerons ci-après, nous ont conduit à proposer, au moins comme hypothèse de travail la succession des étapes suivantes, à la place du concept classique faisant intervenir la croissance des germes.

Première étape. — Formation au sein de la matrice de molécules « libres » de gaz G c'est-à-dire ne conservant que des interactions faibles avec le squelette solide. Divers auteurs ont prouvé l'existence de cette étape. On peut citer entre autres, les travaux de Freund [(1), (2)] et d'Anderson (3)

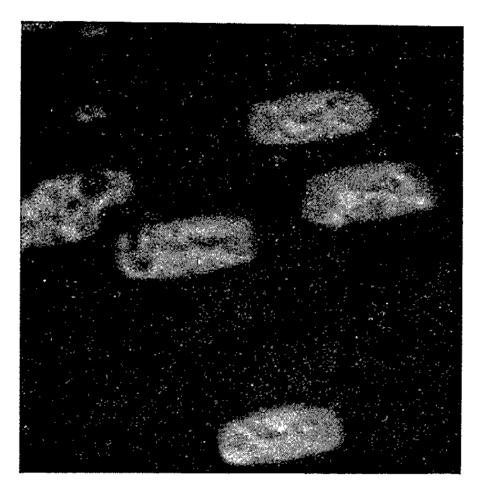


Fig. 1

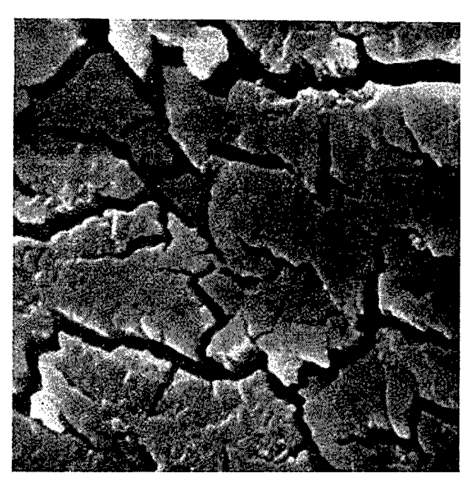


Fig. 2

Fig. 1. — Observation par microscopie optique des domaines d'apparition du sel $CuSO_4, 3 H_2O$ à la surface d'un monocristal de sulfate pentahydraté $CuSO_4, 5 H_2O$. Conditions opératoires : T = 40°C, P_{H_2O} = 5 Torr. (G × 100.)

Fig. 2. — Partie d'un domaine présenté sur la figure 1 et observé par microscopie électronique à balayage. (G × 13 000.)

indiquant respectivement, la formation des molécules H_2O dans la brucite et CO_2 dans les carbonates alors que l'élimination du gaz n'est pas détectée.

Deuxième étape. — Élimination de ces molécules vers l'extérieur par la surface du cristal S_1. Cette élimination provoque l'apparition de lacunes puis leur accumulation dans le cristal. Un modèle plus élaboré devra tenir compte de la migration des lacunes. Le domaine lacunaire ainsi formé va croître mais il s'agit ici d'une « croissance homogène », ne faisant intervenir qu'une seule phase S_1. En effet, à ce stade le diffractogramme X correspond toujours à celui d'une seule entité cristallisée.

Envisagée pour la première fois par Gregg (4) pour rendre compte de la non-simultanéité des variations de masse et d'aire spécifique au cours de déshydratations d'hydrates et d'hydroxydes, cette étape a été mise

nettement en évidence par Freund [1] dans la décomposition de la brucite et par Mutin et Watelle [5] dans celle de l'oxalate BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, 2 H_2O.

Troisième étape. — L'accumulation des lacunes entraîne l'apparition de contraintes mécaniques de plus en plus importantes. Lorsque celles-ci deviennent égales aux forces de liaison, il y a rupture et séparation de ce domaine d'avec la matrice. On peut s'attendre à ce que statistiquement les microdomaines qui se détachent, soient de tailles sensiblement voisines.

Quatrième étape. — La structure lacunaire de chacun des microdomaines isolés se réorganise en structure stable S_2. Cette réorganisation structurale est locale, c'est-à-dire qu'elle consiste en de très petits déplacements de proche en proche des atomes et des ions. Elle ne nécessite souvent aucun déplacement d'amplitude supérieure aux dimensions de la maille cristalline. Il ne s'agit donc pas de la croissance de microcristaux par apports successifs de matière. Une observation assez générale vient étayer une telle conception de la transformation structurale : les cristallites de S_2 dont la structure présente toujours des relations cristallographiques avec celles de S_1 demeurent très souvent orientés les uns par rapport aux autres dans l'habitus [[6] à [13]].

Notons que quelques auteurs S. Bretsznajder [13], W. J. Dunning [14] et Dollimore [15] ont également envisagé l'impossibilité de croissance des grains de S_2 individualisés mais leurs conceptions diffèrent de celle que nous présentons quant au mode d'apparition de la nouvelle phase S_2.

Tout en poursuivant la recherche et la caractérisation de phases lacunaires, nous essayons actuellement, pour éprouver le modèle proposé, de mettre en œuvre des moyens permettant de déceler la croissance cristalline dans le cas où elle existerait. Les premiers résultats obtenus dans cette voie sont les suivants.

La mesure de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction X de la phase S_2 a été effectuée au cours de la transformation sous vide des hydroxydes $Cd(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$ en oxydes. Quel que soit le degré d'avancement de la réaction, cette largeur demeure constante tant que l'on opère à des températures excluant tout risque de frittage. La taille moyenne apparente des grains d'oxyde demeure donc constante tout au long de la réaction.

D'autre part, le modèle envisagé ci-dessus, permet de prévoir qu'une taille critique *maximale* des grains de la nouvelle phase S_2 doit exister. Cette méthode sera décrite dans une prochaine Note. La mesure par microscopie électronique ou diffraction des rayons X des tailles de grains d'oxyde CdO et MgO obtenus par décomposition d'hydroxydes de granulométries très variables confirment ces prévisions.

Les quelques faits expérimentaux que nous rapportons sont évidemment trop partiels et insuffisamment convaincants pour permettre de

tirer une conclusion définitive. Toutefois, il nous a semblé utile de poser le problème pour susciter des inquiétudes concernant l'extension des théories de la croissance des germes aux cas des décompositions solide-gaz.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) F. Freund, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 10, n° 2, 1968, p. 347-373.
(2) F. Freund et Nagerl, *J. Thermal Analysis*, 2, 1969, p. 1207-1216 et 2, 1970, p. 387-395.
(3) P. J. Anderson, *Symp. Solides divisés*, Saclay, 1965.
(4) S. J. Gregg, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3940-3944 et 1955, p. 51-55.
(5) J.-C. Mutin, G. Watelle-Marion, Y. Dusausoy et J. Protas, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1972, p. 4498.
(6) G. Yamaguchi et T. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37, 1964, p. 399.
(7) J. Lima de Faria et A. Lopes-Vieira, *Min. Mag.*, 33, 1964, p. 1024.
(8) H. F. W. Taylor, *Amer. Mineralogist*, 47, 1962, p. 932.
(9) G. W. Brindley et M. Nakahira, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 311.
(10) D. R. Dasgupta, *Indian J. Phys.*, 38, 1964, p. 623.
(11) J.-C. Niepce, G. Watelle-Marion et C. Clinard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 96.
(12) M. Figlarz et F. Vincent, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 376.
(13) S. Bretsznajder, *Catalysis and Chemical Kinetics*, 1964, p. 207-215.
(14) W. J. Dunning, *Mater. Sc. Res.*, 4, 1969, p. 132-155.
(15) D. Dollimore, *J. Chem. Soc.*, Grande-Bretagne, 1966, p. 278-281.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la ramification des chaînes dans l'oxydation de « haute pression » de l'hydrogène. Étude par résonance paramagnétique électronique des centres actifs radicalaires à l'origine du peroxyde d'hydrogène et du processus de ramification.* Note (*) de MM. **Akissi Agkpo** et **Louis-René Sochet**, présentée par M. Paul Laffitte.

Influence d'un revêtement d'anhydride borique sur la concentration du peroxyde d'hydrogène et des radicaux perhydroxyle dans l'oxydation de l'hydrogène, à la pression atmosphérique près de la troisième limite d'explosion. L'étude conclut à la formation préférentielle du peroxyde par la réaction

$$2\,HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

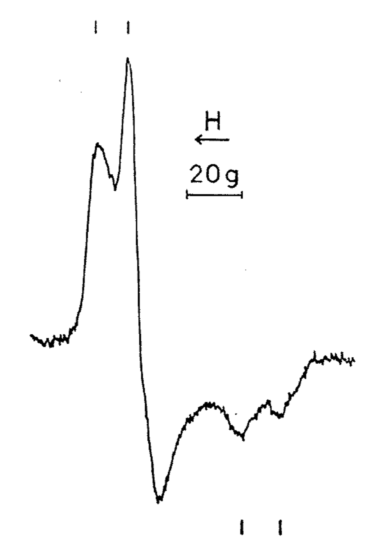
Dans les réactions lentes d'oxydation de haute température des substances hydrocarbonées, les radicaux perhydroxyle $HO_2^{\cdot}$ sont en concentration relativement importante par suite de leur faible réactivité. Il existe donc une probabilité non négligeable de recombinaison biradicalaire de ces espèces conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier étant susceptible de se décomposer de façon appréciable pour engendrer des radicaux hydroxyle à des températures supérieures à 500°C, il en résultera une ramification indirecte des chaînes ou si l'on considère le processus global $2\,HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2\,OH^{\cdot}$ à une réanimation des centres actifs.

Cette hypothèse postulée par de nombreux auteurs [1] n'a pas fait l'objet d'une vérification expérimentale directe. La résonance paramagnétique électronique (RPE) nous a permis d'aborder ce problème de manière différente. A titre d'exemple notre étude a porté sur l'oxydation de l'hydrogène pour lequel le peroxyde d'hydrogène, seul composé pouvant conduire à une ramification indirecte des chaînes est difficilement formé par des réactions radical-molécule par suite des énergies de liaisons mises en jeu.

1. Dispositif expérimental. — L'oxydation du mélange $1\,H_2$-$1\,O_2$-$4\,N_2$ a été étudiée à 546°C, près de la troisième limite d'explosion en système dynamique à la pression atmosphérique dans un réacteur en silice de 95 ml, traité ou non par l'acide borique et muni d'un préchauffage. Le dispositif expérimental utilisé, similaire à celui décrit dans une Note précédente [2] a été perfectionné [3]. Il permet de déterminer la concentration des espèces radicalaires par extraction d'une fraction (1 %) du mélange réactionnel par l'intermédiaire d'une microfuite, puis congélation dans une matrice d'anhydride carbonique sur le doigt froid d'un dewar rempli d'azote liquide placé dans la cavité résonante d'un spectromètre RPE. Une évaluation quantitative de la concentration des spins est effectuée par comparaison avec le spectre obtenu dans les mêmes conditions à partir d'un

échantillon connu de diphénylpicrylhydrazyle. L'oxygène et le peroxyde d'hydrogène sont dosés par polarographie, l'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse.

2. Résultats et discussion. — Le spectre RPE observé (*fig.*) est caractérisé par une anisotropie et une structure hyperfine. Il est attribué aux radicaux hydroperoxyle $HO_2^{\cdot}$ [4] dont la concentration dans le système est de loin supérieure à celle des autres radicaux, traduisant une réactivité tout à fait différente de celle du domaine d'explosion en péninsule.



Spectre RPE des radicaux perhydroxyle $HO_2^{\cdot}$ dans une matrice d'anhydride carbonique.

En fonction du temps de contact et suivant la nature de la paroi, le peroxyde d'hydrogène et les radicaux $HO_2^{\cdot}$ atteignent des concentrations maximales (*cf.* tableau) pour un très faible taux de consommation de l'oxygène (2 %) et de l'hydrogène (4 %). Le taux de conversion en peroxyde d'hydrogène est faible et la stœchiométrie de la réaction $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$, sensiblement respectée. Si le traitement de paroi

Tableau

Taux de conversion maximal en peroxyde d'hydrogène, concentrations maximales des centres actifs et vitesses relatives des diverses réactions de formation du peroxyde d'hydrogène suivant la nature du traitement de paroi ($1 H_2$-$1 O_2$-$4 N_2$, T = 546°C, P = 760 Torr).

Nature du traitement	$\tau_{(H_2O_2)_M}$	$(HO_2^{\cdot})_M$ (mole.l^{-1})	$(H_2O_2)_M$ (mole.l^{-1})	V_1/V_2	V_3/V_1
Sans traitement.....	$9{,}8.10^{-4}$	23.10^{-9}	26.10^{-7}	10^2	3,5
Traitement B_2O_3....	$72\ .10^{-4}$	87.10^{-9}	196.10^{-7}	10^2	13

augmente la concentration du peroxyde d'hydrogène et des radicaux $HO_2^{\cdot}$, il ne semble pas avoir d'effet ni sur la vitesse maximale de la réaction ni sur la limite d'explosion située à 575°C, ce qui est en relation avec la nature essentiellement thermique de la troisième limite.

La formation du peroxyde d'hydrogène dans le système peut être attribuée aux réactions suivantes :

$$HO_2^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{(1)} H_2O_2 + H^{\cdot},$$
$$HO_2^{\cdot} + H_2O \xrightarrow{(2)} H_2O_2 + OH^{\cdot},$$
$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{(3)} H_2O_2 + O_2.$$

Connaissant les constantes de vitesse des divers processus et la concentration des radicaux, il est possible de comparer les vitesses relatives de formation du peroxyde d'hydrogène :

$$\left[\frac{V_1}{V_2} = \frac{k_1 (H_2)}{k_2 (H_2O)}, \qquad \frac{V_3}{V_1} = \frac{k_3 (HO_2^{\cdot})}{k_1 (H_2)}\right].$$

Les constantes k_1 et k_2 s'expriment ([5]) par

$$k_1 = 9{,}6.10^{9} \exp\left(\frac{-24\,000}{RT}\right), \qquad k_2 = 2{,}8.10^{10} \exp\left(\frac{-32\,000}{RT}\right) \text{l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

La valeur de k_3 déterminée par Foner et Hudson ([6]) a été confirmée récemment par Paukert et Johnston ([7]) : $k_3 = 1{,}8.10^{9}$ l.mole^{-1}.s^{-1}. Ceci conduit à 546°C aux vitesses relatives maximales indiquées dans le tableau. Par suite la réaction (2) peut être négligée par rapport à la réaction (1) et la réaction (3) apparaît comme fortement compétitive de la réaction (1) pour la formation du peroxyde d'hydrogène. De plus comme la concentration des radicaux est déterminée par défaut, la formation du peroxyde d'hydrogène résulte, tout au moins dans un réacteur recouvert de B_2O_3, principalement de la réaction homogène de recombinaison quadratique des radicaux perhydroxyle. La concentration maximale du peroxyde d'hydrogène augmentant plus fortement que celle des radicaux perhydroxyle quand on passe d'un réacteur non traité à un réacteur traité, est également en faveur de la formation préférentielle du peroxyde d'hydrogène par la réaction (3).

Le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène près de la troisième limite d'explosion peut alors être décrit sur la base du modèle cinétique suivant :

$$\xrightarrow{v_i} X^{\cdot},$$
$$A + X^{\cdot} \xrightarrow{a} D + X^{\cdot},$$
$$\left\{\begin{array}{l} D + X^{\cdot} \xrightarrow{b} X^{\cdot} + \text{produit final}, \\ D + A \xrightarrow{c} 2\,X^{\cdot}, \end{array}\right.$$
$$\left.\begin{array}{r} X^{\cdot} \xrightarrow{d} \\ D \xrightarrow{e} \end{array}\right\} \text{rupture},$$
$$X^{\cdot} + X^{\cdot} \xrightarrow{f} D.$$

Il s'agit d'une réaction en chaînes à ramification indirecte dégénérée d'un type particulier où le composé D à l'origine de la ramification est formé à la fois par l'attaque radicalaire du composé initial A et par recombinaison quadratique des radicaux porteurs de chaînes. Il est alors aisé de montrer dans ce cas, à la différence du cas général ([3b]) et en négligeant en première approximation la décomposition hétérogène du composé intermédiaire D, que la concentration maximale du centre actif moléculaire, $(D)_{st} = [k_a(A)/k_b] - (k_d/2k_b)$ est fonction de la rupture des chaînes à la paroi, ce qu'on vérifie effectivement ici dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène. Nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés tout récemment ([8]).

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) R. R. Baldwin et L. Mayor, *7th Symp. (international) on combustion*, 1959, p. 8; B. Lewis et G. Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of gases*, 2e édition, Academic Press, New York, 1961, p. 55; J. H. Knox, *Comb. and Flame*, 9, 1965, p. 297; C. Lalo-Kourilsky et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1775.

(2) M. Carlier et L. R. Sochet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 114.

(3) (*a*) M. Carlier, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1972; (*b*) L. R. Sochet, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973 (sous presse).

(4) A. B. Nalbandian, *Vest. Akad. Nauk.*, 11, 1969, p. 46; G. A. Sachian, I. K. Shakhnazarian et A. B. Nalbandian, *Arm. Chim. J.*, 22, (4), 1969, p. 371.

(5) D. L. Baulch, D. D. Drysdale et A. C. Lloyd, *High temperature reaction rate data*, Université de Leeds, 1968.

(6) S. N. Foner et R. L. Hudson, *Adv. Chem. Ser.*, 36, 1962, p. 42.

(7) T. T. Paukert et H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 2824.

(8) J. K. Shakhnazarian, T. M. Danghian, G. A. Sachian et A. B. Nalbandian, *Arm. Chim. J.*, 25, (7), 1972, p. 543.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion et Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. no 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de la réaction de l'azote activé sur l'acide azothydrique.* Note (*) de Mlle **Odile Dessaux**, Mme **Ghyslaine Picavet-Bernard** (1) et M. **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude du mécanisme de la réaction de l'azote activé sur l'acide azothydrique est faite en mesurant l'évolution des températures de rotation et de vibration en fonction de la concentration en atomes d'azote d'une part, et de l'origine de l'excitation de l'autre.

On en déduit que la formation du radical NH et son excitation électronique constituent deux mécanismes distincts.

La complexité de l'étude des réactions de l'azote actif réside dans la pluralité des espèces réagissantes qui peuvent se trouver en proportions très différentes suivant le mode d'excitation de l'azote (2). Cette diversité est à l'origine de résultats souvent contradictoires : c'est le cas de la réaction que nous nous proposons d'étudier : azote actif-acide azothydrique HN_3. Cette réaction conduit à l'émission du radical imine NH, mais la nature de l'espèce chimique excitée et du mécanisme intervenant dans la formation de ce radical est controversée [(3), (4)]. Dans le but d'établir une meilleure approche des mécanismes réactionnels, nous nous proposons de comparer les réactions avec HN_3, de l'azote :

— activé directement par décharge hyperfréquence (5);

— résultant de processus permettant d'obtenir la molécule d'azote triplet N_2 ($A\ {}^3\Sigma_u^+$) de façon prépondérante :

a. par trempe de l'azote actif (6);

b. par transfert d'énergie entre les atomes d'argon excités dans les états ${}^3P_2$, ${}^3P_0$ et la molécule d'azote (4).

Cette étude comparative a porté essentiellement sur la mesure de températures rotationnelle et vibrationnelle des chimiluminescences de NH obtenues dans ces diverses réactions, pour différentes concentrations en atomes d'azote.

1. Observations générales et spectroscopiques. — Par action sur HN_3 de :

a. l'azote activé par la décharge ou de l'azote excité par transfert : une flamme jaune verte est observée. Elle présente deux caractéristiques essentielles : 1° elle provoque la disparition de la post-luminescence

jaune de Lewis-Rayleigh; 2° son intensité croît avec la concentration en atomes d'azote. Le spectre est constitué exclusivement de l'émission du système $^3\Pi - ^3\Sigma$ de NH;

b. l'azote triplet obtenu par trempe : la flamme jaune verte n'est jamais détectée et aucune émission due à NH n'est enregistrée.

2. Mesures de températures rotationnelle et vibrationnelle [(5), (7), (8)]. — Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

C (*)	12	16	104	108	306
T_r (K)	–	2 200	2 700	2 750	4 000
T_v (K)	2 200	3 900	6 000	5 400	12 100
Réaction avec HN_3 de :	N_2 excité par transfert			N_2 actif	

(*) C : mesure de la concentration en atomes d'azote en unité arbitraire. Ceux-ci sont dosés par la méthode à l'oxyde azotique NO (2).

On constate que la température rotationnelle semble directement proportionnelle à la concentration en atomes d'azote (*fig.*). Une telle conclusion ne peut être recherchée avec la température vibrationnelle dont la détermination ne conduit qu'à un ordre de grandeur. On observe néanmoins que : 1° $T_v > T_r$; 2° T_v comme T_r croît avec la concentration en N (^{4}S).

La température rotationnelle pour une concentration donnée en N (^{4}S) est indépendante de la méthode de production de l'azote activé.

3. L'introduction d'atomes de mercure — qui est un inhibiteur de la formation d'azote triplet N_2 ($A^3 \Sigma_u^+$) [(2), (9)] — ne présente aucun effet sur la luminescence et sur l'intensité du spectre de NH.

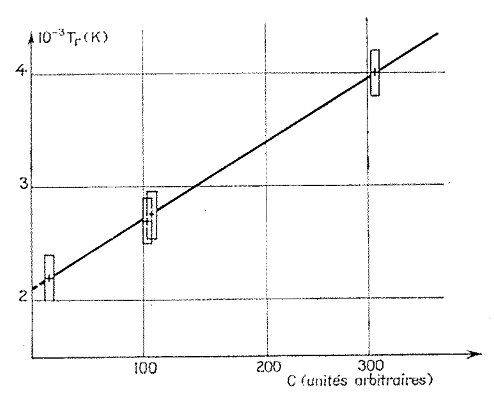
4. Interprétation et conclusion. — Plusieurs observations s'imposent :

a. Le seul émetteur obtenu est le radical imine NH excité dans son premier état triplet $^3\Pi$.

b. De la variation — *a priori* inattendue — des températures rotationnelle et vibrationnelle de NH avec la concentration en atomes d'azote, on peut déduire que la superposition d'au moins deux processus distincts interviennent dans la formation de NH ($^3\Pi$). L'extrapolation de la courbe $T_r = f(C)$ — qui conduit à $T_r \to 2100$ K lorsque $C \to 0$ — prouve que les atomes d'azote ne sont pas les seuls responsables de l'émission de NH, ce qui confirme l'interprétation précédente.

c. L'obtention du radical NH ($^3\Pi$) ainsi que l'intensité des raies spectrales ne semblent pas altérées par l'« extinction » des molécules N_2 ($A^3 \Sigma_u^+$). On en conclut que le constituant de l'azote actif — autre que N (^{4}S) —

qui intervient dans la formation de ce radical ne peut être N_2 ($A^3\Sigma_u^+$). Cette interprétation contredit les résultats de D. H. Stedman et D. W. Setser ([4]). L'observation de NH ($^3\Pi$) par ces auteurs pourrait s'expliquer par la production dans le système Ar*-N_2 soit d'atomes d'azote en faibles concentrations, soit d'une molécule d'azote excitée autre que N_2 ($A^3\Sigma_u^+$).



On peut alors proposer le schéma réactionnel suivant : l'acte primaire de la réaction pourrait consister en une dissociation thermique de la molécule d'acide azothydrique :

$$\text{(I)} \qquad HN_3 \xrightarrow{X^*} NH^* + N_2\,(X^1\Sigma_g^+).$$

C'est le mécanisme le plus probable : il tient compte des données thermodynamiques ([10]) et spectroscopiques [([5]), ([11])]. L'énergie mise en jeu provient des espèces excitées de l'azote actif, parmi celles-ci, notons :

α. les atomes d'azote N (^4S); leur recombinaison engendre un effet exothermique de l'ordre de 225 kcal/mole :

$$\text{(I, 1)} \qquad HN_3\,(S) + N + N \rightarrow NH\,(S) + 2\,N_2\,(X^1\Sigma_g^+).$$

On remarque que le radical NH ($^3\Pi$) ne peut tirer son origine de la réaction (I, 1) qui donne NH (S) : en effet, contrairement à l'hypothèse émise par H. Guenebaut ([8]), l'état fondamental de HN_3 est singulet comme en témoignent : 1° l'absence de paramagnétisme; 2° une étude de photodécomposition ([12]);

β. les molécules d'azote excitées, par exemple l'azote à l'état triplet. Dans ce cas, NH doit être formé à l'état triplet, vraisemblablement l'état fondamental $^3\Sigma^-$:

$$\text{(I, 2)} \qquad HN_3\,(S) + N_2\,(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow NH\,(^3\Sigma^-) + 2\,N_2\,(X^1\Sigma_g^+).$$

Dans le cas où NH est formé à l'état singulet (réaction I, 1) les étapes suivantes peuvent être :

$$NH\,(S) \xrightarrow[\text{(II)}]{} NH\,(^1\Delta) \xrightarrow[\text{(III)}]{} NH\,(^3\Sigma^-) \xrightarrow[\text{(IV)}]{\text{Y}} NH\,(^3\Pi) \xrightarrow[\text{(V)}]{} NH\,(^3\Sigma^-) + h\nu.$$

Une telle excitation triplet-triplet [réaction (IV)] a déjà été observée par G. Herzberg ([13]) pour le radical isoélectronique CH_2.

Pour cette réaction (IV), nous proposons deux processus :

α. Passage à l'état $^3\Pi$ sous l'effet exothermique de la recombinaison des atomes d'azote :

(IV, 1) $$NH(^3\Sigma^-) + (N + N) \rightarrow NH(^3\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+).$$

β. Intervention d'un composant de l'azote actif autre que $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Des considérations énergétiques ([5]) laissent à penser que le responsable de l'excitation est $N_2(X^1\Sigma_g^+)^*$ ($v \geq 14$). Des transferts d'énergie mettant en jeu des niveaux vibrationnels élevés de l'azote ($X^1\Sigma_g^+$) ont déjà été signalés dans la littérature [([2]), ([14])] :

(IV, 2) $$NH(^3\Sigma^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v \geq 14} \rightarrow NH(^3\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=0}.$$

Il est intéressant de noter que cette molécule excitée est très probablement absente dans la méthode de production d'azote triplet par trempe de l'azote actif. Cette remarque étaye considérablement l'hypothèse de l'intervention de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ dans la formation du radical imine $NH(^3\Pi)$.

Ce travail doit être complété par une étude cinétique qui permettrait de préciser les mécanismes proposés.

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) G. Picavet-Bernard, *Thèse*, Lille, 1972.
([2]) A. N. Wright et C. A. Winkler, *Active nitrogen*, Academic Press, 1968.
([3]) H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2778.
([4]) D. H. Stedman et D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.*, 2, 1968, p. 542.
([5]) P. Goudmand, *Thèse*, Paris, 1965, n° C. N. R. S. 5478.
([6]) O. Dessaux, *Thèse*, Paris, 1968, n° C. N. R. S. 2829.
([7]) G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, I : *Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand and Co., New York, 1959.
([8]) H. Guenebaut et M. Latour, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 270.
([9]) D. H. Stedman, J. A. Meyer et D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4320.
([10]) B. L. Evans, A. D. Yoffe et P. Gray, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 515.
([11]) H. Guenebaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 962.
([12]) R. G. W. Norrish, *Inst. Intern. Chim. Solvay Conseil. chim.*, 12, 1962, p. 99-166. Discussion by G. Herzberg, p. 167-182.
([13]) G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc. London*, A 262, 1961, p. 291.
([14]) M. R. Gregor et L. F. Phillips, 11*th Symp. Combust.*, Berkeley, 1966, p. 1171 (Pub. 1967).

U. E. R. de Chimie,
Centre de Spectrochimie,
Université
des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variation des constantes élastiques d'alliages cuivre-aluminium en fonction de la teneur en soluté.* Note (*) de MM. **Dominique Fargeot**, **Jean-Claude Glandus**, **Jacques Vergnol**, **Jean-Pierre Villain** et **Philippe Boch**, transmise par M. Pierre Rouard.

Les constantes élastiques d'alliages cuivre-aluminium ont été déterminées sur des monocristaux, entre 77 et 300 K, grâce à des techniques d'ondes ultrasonores et de barreaux résonnants.

Leurs variations avec la teneur peuvent être reliées au rapport électron par atome.

1. Deux techniques expérimentales ont été employées :

— une méthode ultrasonore [1] en impulsions, à 10 MHz, utilisant en émetteur-récepteur des quartz de diamètre 10 mm, en ondes longitudinales et transversales.

Les échantillons, correspondant à sept nuances : 0, 0,04, 0,2, 1, 5, 9 et 14 % (en pourcentages atomiques), avaient été prélevés dans des monocristaux d'axe $\langle 111 \rangle$ préparés par la méthode de Bridgman, puis usinés pour obtenir une géométrie sensiblement cubique (arête 15 mm), les faces parallèles (à environ 5 μ) étant orientées perpendiculairement aux axes $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ à environ $\pm 1{,}5^\circ$. Un recuit de 10 h à 860°C, sous vide, éliminait les traces d'écrouissage, la vérification étant faite que n'intervenait aucune recristallisation.

Les mesures avaient lieu selon $\langle 110 \rangle$ et étaient contrôlées selon les autres axes. Pour $\langle 110 \rangle$, les relations entre vitesses et C_{ij} sont :

$$2\rho V_l^2 = C_{11} + C_{12} + 2\,C_{44}; \qquad 2\rho V_{T_1}^2 = C_{11} - C_{12}; \qquad \rho V_{T_2}^2 = C_{44},$$

avec, selon la notation de Zener où B est le module de rigidité :

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}; \qquad B = \frac{C_{11} + 2\,C_{12}}{3}; \qquad C = C_{44}.$$

Les vitesses de propagation étaient évaluées à mieux de 0,5 %, ce qui conduisait à environ 1 % sur les constantes élastiques;

— une méthode de barreaux résonnants [2], utilisant comme échantillons des cylindres de révolution de longueur 50 mm et de diamètre 6 mm, encastrés en leur milieu et vibrant à environ 50 kHz, l'élongation unitaire maximale restant inférieure à 10^{-7}. L'axe de ces cylindres monocristallins coïncidait à $\pm 1{,}5^\circ$ avec une direction $\langle 111 \rangle$.

La grandeur mesurée était le module de Young (E) selon cette direction, évalué à mieux de 1,5 % (la cause essentielle d'erreur étant la conicité des éprouvettes).

TABLEAU I

x (% at. de Al)	0	0,04	0,2	1	5	9	14
E_{mes} (10^{10} Pa)	18,910	19,110	19,110	19,140	19,335	19,610	19,580
E^*_{calc} (10^{10} Pa)	19,040	19,020	19,020	19,210	19,340	19,724	19,530
$-\frac{\Delta E}{E\Delta T}$ (10^{-5}/deg.)	3,60	3,00	3,00	2,95	2,95	2,85	2,85
$-\frac{\Delta E^*}{E^*\Delta T}$ (10^{-5}/deg.)	2,90	3,10	3,20	2,95	2,95	2,80	2,90

2. Les variations des constantes élastiques C, C′ et B avec la teneur x en aluminium, à température ambiante, sont en figure 1. Dans le tableau I

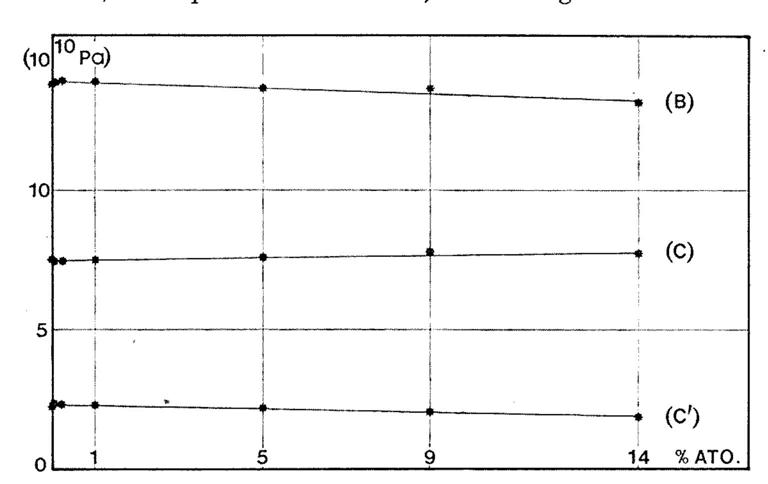


Fig. 1

sont portées les valeurs de E mesurées en barreaux résonnants et les valeurs de E* calculées à partir des C_{ij} précédemment trouvés :

$$E^*_{\langle 111 \rangle} = \frac{9\,BC}{3\,B + C}.$$

On remarque que les résultats des deux méthodes concordent de façon satisfaisante (mieux de 0,5 %).

Compte tenu de la précision des mesures, les variations des constantes élastiques avec le titre x peuvent être considérées comme sensiblement linéaires, un tracé de droites par la méthode des moindres carrés conduisant à

$$\frac{1}{C_0}\frac{dC}{dx} = 34.10^{-4}/\,\%\text{ at.},\qquad \frac{1}{C'_0}\frac{dC'}{dx} = -\,120.10^{-4}/\%\text{ at.},\qquad \frac{1}{B_0}\frac{dB}{dx} = -\,30.10^{-4}/\,\%\text{ at.}$$

Ces valeurs, comme celles de C, C′, B, sont en bon accord avec les données d'autres expérimentateurs pour Cu-Al à 5 et 10 % [(3), (4)].

3. L'influence de la température sur les constantes élastiques conduit à une diminution linéaire de ces constantes quand la température augmente.

La figure 2 représente la variation, en fonction de la teneur en aluminium, de la pente des droites de type $C = f(T)$, l'adjonction d'aluminium modifiant fort peu ces valeurs :

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\Delta C}{C\,\Delta T}\right) = -12.10^{-7}/\text{deg}/\,\%\ \text{at}, \qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{\Delta C'}{C'\,\Delta T}\right) = 27.10^{-7}/\text{deg}/\,\%\ \text{at},$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\Delta B}{B\,\Delta T}\right) = -21.10^{-7}/\text{deg}/\,\%\ \text{at}.$$

4. La modification des constantes élastiques d'un alliage est liée à des termes « électroniques » (effets de valence) et « mécaniques » (effet de taille, variation de la maille cristalline) et on pense actuellement que les premiers effets sont prépondérants [5]. L'analyse de Smith et coll. [[4], [6]], à partir

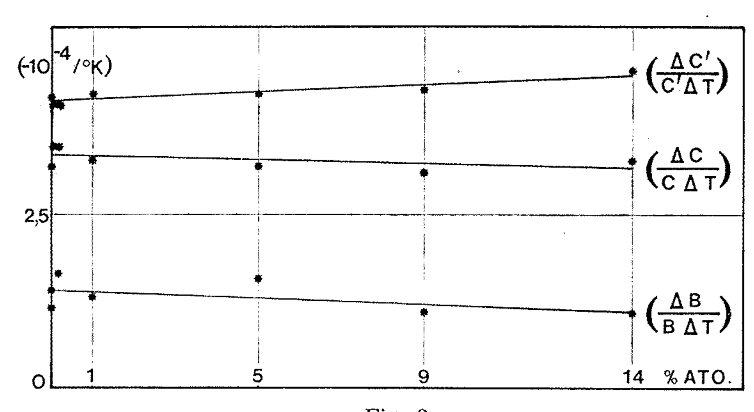


Fig. 2

du modèle de Fuchs [7], distingue, pour les constantes élastiques C et C', les contributions C_E et C'_E des actions électrostatiques à longue distance et les contributions C_I et C'_I des répulsions ioniques à courte distance, et recherche une loi de la forme :

$$C = C_E\, X^2 + C_I\,(1 + \alpha\, x),$$

X étant rapproché du rapport électron par atome (q) et α caractérisant le soluté.

En adoptant pour C_E et C'_E les valeurs de Fuchs pour le cuivre ($C_E = 2{,}57.10^{10}$ Pa, $C'_E = 0{,}29.10^{10}$ Pa) et pour C_I et C'_I les valeurs obtenues par soustraction aux données expérimentales, on obtient, après correction [4] de la dilatation de la maille, les nombres du tableau II :

TABLEAU II

x..........	0	0,04	0,2	1	5	9	14
q..........	1	1,0008	1,004	1,02	1,10	1,18	1,28
X..........	–	≃1	≃1	1,02	1,10	1,20	1,29
α..........	–	–	–	—1,25	—2,41	—3,17	—3,96

L'excellente concordance entre q et X souligne le rôle de la concentration électronique de l'alliage et vérifie que les composantes électrostatiques des constantes élastiques varient comme le carré de cette concentration. Pour les composantes ioniques, par contre, la constance du terme α ne constitue qu'une première approximation; il faut noter toutefois que cette hypothèse suppose la solution très diluée et que la correction des variations de maille n'élimine pas toutes les erreurs (6). Ces résultats à 300 K sont transposables sans importante modification dans le domaine 77-300 K.

Pour l'intervention des termes « mécaniques », et à côté de la variation de maille, pourrait intervenir un effet en volume lié aux ions solutés. Les données de la littérature permettent de penser qu'un tel effet doit rester très faible (8), le recoupement des mesures au kilohertz et au mégahertz permettent d'éliminer l'hypothèse d'un abaissement du module macroscopique lié à la déformabilité des substitutionnels (9). A noter enfin que l'écart entre $\Delta E/E\ \Delta T$ et $\Delta E^*/E^*\ \Delta T$, pour le cuivre pur, provient de la faible limite élastique de ce matériau qui permet difficilement d'éviter un écrouissage parasite des éprouvettes lors du montage sur l'appareil « barreaux résonnants » : cet écrouissage entraîne une chute de module plus importante à température ambiante qu'à basse température et conduit à une valeur par excès de $\Delta E/E\ \Delta T$.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) C. Gault, *Thèse 3e cycle*, Poitiers, 1971.
(2) J. C. Glandus et P. Boch, *Comptes rendus*, 275, série A, 1972, p. 1119.
(3) G. Simmons et H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties*, Massachusetts Institute of Technology Press, 1971, p. 24.
(4) J. R. Neighbours et C. S. Smith, *Act. Met.*, 2, 1954, p. 591.
(5) D. Hardie, *Act. Met.*, 19, 1971, p. 719.
(6) R. E. Schmunk et C. S. Smith, *Act. Met.* 8, 1960, p. 396.
(7) K. Fuchs, *Proc. R. Soc.*, A 153, 1936, p. 622.
(8) J. Holder et A. V. Granato, *Phys. Rev.*, 182, 1969, p. 729.
(9) J. Melngaillis, *Phys. Stat. Sol.*, 16, 1966, p. 247.

Laboratoire
de Physique des Vibrations,
123, *rue Albert-Thomas*,
87100 *Limoges*

et

Laboratoire
de Métallurgie physique,
associé au C. N. R. S.,
40, *avenue du Recteur-Pineau*,
86022 *Poitiers*.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Phénomènes d'ordonnancement dans l'alliage d'Heusler* Cu_2MnAl. *Détermination des températures critiques par diffraction des rayons X à haute température.* Note (*) de MM. **Dominique Chevereau**, **Jean-Marie Gras** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les températures des transitions ordre-désordre L $2_1 \leftrightarrow B_2$ et $B_2 \leftrightarrow A_2$ de l'alliage d'Heusler ont été déterminées en suivant l'évolution des intensités des raies de surstructure (111) et (200). Les températures critiques sont respectivement (620 ± 20)°C et (780 ± 10)°C. Ces valeurs sont très proches de celles déduites d'expériences de dilatométrie et d'analyses thermiques mais où intervenaient également la décomposition de la phase Cu_2MnAl.

Après avoir étudié à l'aide des rayons X à haute température la synthèse de la phase β de l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl à partir de ces constituants [1] nous nous proposons de suivre par cette méthode les phénomènes de désordonnancement qui interviennent dans le domaine de stabilité de cette

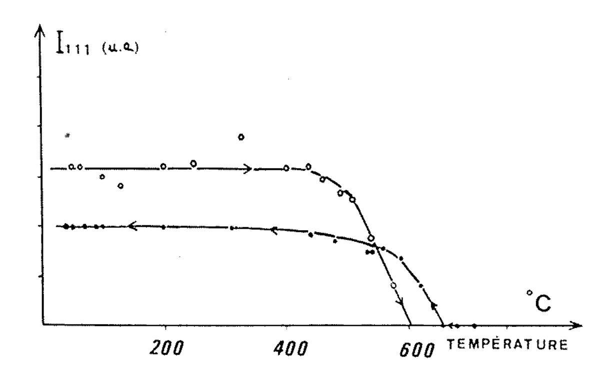


Fig. 1. — Évolution de la raie III en fonction de la température pour $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$.

phase. Les expériences ont été menées sur une poudre de granulométrie 25 μm trempée depuis 800°C. Ce traitement ne maintient pas de phase désordonnée et on trouve les raies caractéristiques de la structure L 2_1 [2]. Cependant un traitement à 190°C accroît l'intensité de la raie de surstructure (111) [[2], [3]].

A plus haute température, nous avons utilisé la réflexion (111) pour suivre le désordonnancement dans l'alliage $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$ [1] Pour une vitesse de chauffage d'environ 600°C/h, la figure 1 donne les variations de l'intensité de la raie de surstructure (111). L'intensité commence à diminuer à partir de 450°C et la raie n'est plus détectée à $(600 \pm 10$°C).

Lors du refroidissement depuis 670°C, la raie est à nouveau détectée vers 625-640°C, puis conserve une intensité constante à partir de 580°C. Après avoir recommencé l'expérience avec une vitesse de chauffage de 1300°C/h environ, nous avons conclu que la température de transition $L2_1 \leftrightarrow B_2$ devait se situer à (620 ± 20)°C, pour l'alliage $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$.

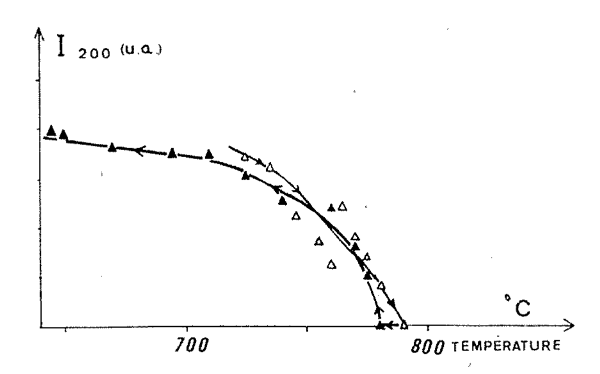


Fig. 2. — Évolution de la raie 200 en fonction de la température pour $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$.

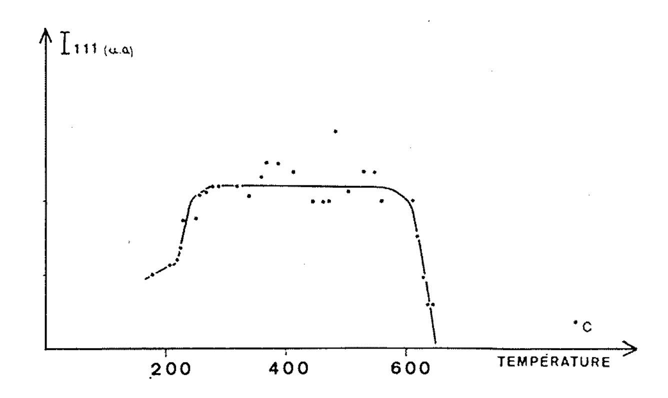


Fig. 3. — Évolution de la raie 111 durant le chauffage de l'alliage $Cu_2Mn_{1,00}Al_{1,01}$. L'intensité croît lors du maintien vers 200°C.

L'écart de température entre la détection de l'intensité de la réflexion au chauffage et au refroidissement pouvant atteindre 20°C. Sur le même alliage nous avons suivi l'intensité de la réflexion (200) caractéristique de la structure B_2. La figure 2 montre que cette raie disparaît vers 780°C et réapparaît à la même température lors du refroidissement depuis 800°C. La température de transition $B_2 \leftrightarrow A_2$ apparaît ici mieux définie que la précédente. Cependant nous avons observé pour cet alliage, et pour un alliage de composition voisine, des fluctuations notables de l'intensité diffractée lors du chauffage entre 750 et 800°C.

Des études analogues ont été entreprises sur un alliage de composition $Cu_2Mn_{1,00}Al_{1,01}$ trempé depuis 800°C et chauffé à environ 200°C/h. Outre une transition $L\,2_1 \leftrightarrow B_2$ exempte d'hystérésis à 644°C, nous voyons sur la figure 3, une augmentation de l'intensité de la raie (111) vers 220°C, résultat qui indique des modifications de l'ordre dans la phase hors d'équilibre. En suivant les variations de l'intensité de la raie (200) nous avons situé la transition $B_2 \leftrightarrow A_2$ vers 800°C. Finalement pour les deux alliages étudiés nous ne pouvons pas parler de variation des températures de transition ordre-désordre en relation avec l'écart à la composition Cu_2MnAl, tout au plus l'hystérésis est elle plus faible pour l'alliage le plus proche de Cu_2MnAl. Ce résultat, analogue à celui obtenu sur échantillons massifs ([3]), apparaît en contradiction avec les observations en microscopie électronique de Bouchard et Swann ([4]).

Enfin nous avons appliqué la relation de Scherrer qui relie la largeur de raies de surstructure de la phase β à la taille p des domaines en antiphase sous la forme $p = k\lambda/\beta\cos\theta$. Pour le rayonnement du cuivre et en prenant $k = 0{,}9$, nous avons trouvé pour la réflexion (111) de l'alliage $Cu_2Mn_{0,93}Al_{0,98}$ trempé puis maintenu à la température ambiante une taille de domaine comprise entre 490 et 550 Å. Nous nous proposons de contrôler ce résultat par des observations en microscopie électronique.

Les travaux exposés dans cette Note, et dans la précédente, ont pu être réalisés grâce à l'appareillage mis à notre disposition par MM. Dovèze, Poirier et Graulier (Rhône Progil, La Croix de Berny) et MM. Erb et Freundlich (Chimie minérale, Paris VI).

(*) Séance du 29 janvier 1973.

([1]) J. M. Gras, D. Chevereau et B. Dubois, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 483.
([2]) G. B. Johnston et E. O. Hall, *J. Phys. Chem. Sol.*, 29, 1968, p. 193.
([3]) J. P. Lisse et B. Dubois, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1415.
([4]) M. Bouchard et P. R. Swann, 7e *Congrès de Microscopie électronique*, Grenoble, II, 1970, p. 475.

Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation des monomères mésomorphes dans la phase nématique en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Lionel Liebert** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

La copolymérisation d'un mélange des deux monomères mésomorphes, un monovinylique et l'autre divinylique dans la phase nématique sous l'influence d'un champ magnétique donne un copolymère à texture nématique orienté.

Nous avons étudié [(1), (2), (3)] la synthèse de nouveaux composés mésomorphes monovinyliques et divinyliques, et également leurs polymérisations. Entre autres, la copolymérisation thermique, sans initiateur, en masse, d'un mélange de *p*-acryloyloxybenzylidène *p*-cyanoaniline **1** et de di-(*p*-acryloyloxybenzylidène) *p*-diaminobenzène **2** à la température de 180°C pendant 3 h donne un polymère à structure nématique [(1), (2)]

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}CN$$

1

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}CH{-}C_6H_4{-}O{-}CO{-}CH{=}CH_2$$

2

La texture des polymères ainsi obtenus est celle d'un nématique à texture « schlieren » avec des disclinaisons caractéristiques.

Pour obtenir des « monocristaux » nématiques il faut des conditions très particulières. Chatelain (4) propose de frotter sur du papier les lames de verre entre lesquelles le cristal liquide est introduit par capillarité. L'action d'un champ magnétique permet d'orienter des échantillons d'épaisseur plus importante. Dans ce travail nous avons appliqué ces deux méthodes conjuguées pour obtenir des polymères nématiques bien orientés.

Nous avons choisi, comme précédemment (1), un mélange de 70 % en mole de **1** et 30 % en mole de **2**. Le mélange est introduit par capillarité entre deux lames de verre décalées de 1 mm et préalablement frottées. La température du four utilisé est de 180°C. Le champ magnétique (8 000 Gs) est produit dans l'entrefer d'un électroaimant. Après l'orientation de l'échantillon le champ magnétique est baissé à 5 000 Gs et la copolymérisation continue dans ces conditions pendant 3 h. L'observation de l'échantillon durant la polymérisation est effectuée grâce à un microscope polarisant entre nicols croisés.

Après refroidissement les lames de verre sont enlevées et on obtient une plaquette de polymère d'épaisseur de 1 mm.

Les seuls défauts de l'échantillon sont à la surface et correspondent aux défauts habituels de frottement. On s'en débarrasse aisément par polissage à la poudre de diamant. Finalement on obtient un copolymère nématique uniformément orienté.

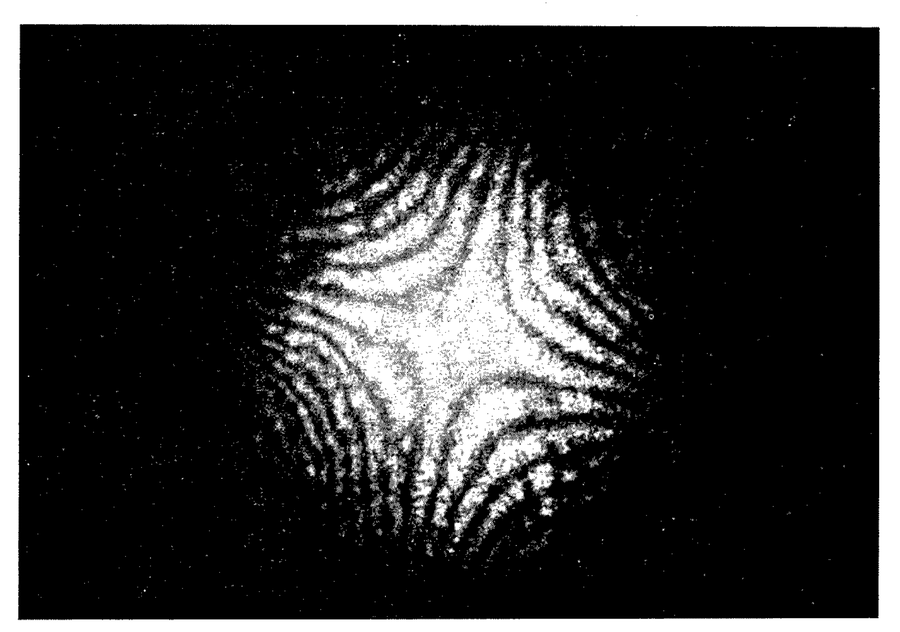


Figure d'interférences du copolymère obtenue par conoscopie au laser.

La structure caractéristique de l'anisotropie du nématique aligné parallèlement aux surfaces a été vérifiée par conoscopie en lumière laser. La figure d'interférences (*photo*) obtenue est celle attendue.

En conclusion, l'action d'un champ magnétique sur le mélange de monomères **1** et **2** à la température de 180°C en phase nématique a permis d'obtenir une lame biréfringente d'un polymère nématique. Il en a été de même dans des expériences similaires effectuées sur des échantillons plus volumineux ($\sim$ 1 cm^3) par copolymérisation en masse dans des tubes scellés. Cependant dans ce cas nous avons trouvé dans des échantillons découpés et polis quelques défauts dus aux parois. Ces défauts se propagent d'un côté à l'autre de la masse entière de l'échantillon polymérisé.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) L. Strzelecki et L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, n° 2 (sous presse).
(2) L. Liebert et L. Strzelecki, *Ibid.* (sous presse).
(3) L. Strzelecki et L. Liebert, *Ibid.* (sous presse).
(4) P. Chatelain, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 875.

Laboratoire de Physique des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Bât. 510,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91400 *Orsay.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude spectrographique du groupement* H—N—P—H *dans quelques phospha*^{V}*-spirononènes dérivant d'amidoximes.* Note (*) de Mmes **Raymonde Mathis**, **Michèle Barthelat**, MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié les vibrations ν_{NH} et ν_{PH} dans quelques spirophosphorannes dérivés d'amidoximes. La présence d'une double liaisons C=N dans le cycle augmente considérablement l'acidité du groupement NH.

Ce travail concerne l'étude spectrographique [vibrations ν_{NH}, ν_{PH}, anharmonicité $\Delta\nu_{1-2}$ (NH), variation de ν_{0-1} (NH) dans les solvants, couplages J_{P-H}, J_{P-N-H}] de quelques composés décrits récemment [(1), (2)]. Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II. On a rappelé dans le tableau I, comme termes de comparaison, les résultats relatifs à six spirophosphoranes (A, B, C, D, E, F) dérivés d'aminoalcools [(3), (4)] ou d'amidrazones [(5), (6)].

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 125; les longueurs des cuves utilisées étaient de quelques centimètres (1 à 7 cm) pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, 1 mm pour le chlorure de méthylène, le chloroforme et le benzène, 0,2 mm pour l'acétonitrile et le dioxanne, 0,1 mm pour la pyridine. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer » R 10, les composés étant dissous dans le diméthylsulfoxyde deutérié (référence interne TMS).

Interprétation des résultats. — 1° Les fréquences ν_{0-1} (NH) observées dans CCl_4 correspondent à des nombres d'ondes élevés (3 450-3 480 cm^{-1}); ceci est caractéristique du groupement (P) NH des spirophosphorannes, et lié à un retour important du doublet de l'atome d'azote sur les orbitales *d* du phosphore. Il n'apparaît pas de variation cohérente de ces nombres d'ondes en fonction des substituants du cycle.

2° On observe, comme cela a été indiqué pour d'autres spirophosphorannes (7), un parallélisme remarquable entre l'abaissement de fréquence dans les solvants polaires (ν_{CCl_4}-$\nu_{dioxanne}$ étant choisi comme exemple), les variations de l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (NH), du couplage J_{P-H} et de la fréquence ν_{P-H}; la diminution de $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (NH) et l'augmentation de (ν_{CCl_4}-$\nu_{dioxanne}$) sont directement liés à une mobilité plus grande de l'atome d'hydrogène H (N), c'est-à-dire à une meilleure utilisation des orbitales *d* du phosphore par le doublet libre de l'azote; corrélativement le caractère *s* de la liaison P—H augmente, ce qui entraîne une augmentation de J_{P-H} et ν_{P-H}.

TABLEAU I

N°	Composés	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
I		(2)	3 474	6 810	138	174	792	18	2 400 2 365
II		(*)	3 480 A_{0-1} = 1,5	6 823	137	175	792	19,7	2 400 2 360
III		(1)	3 459	6 782	136	199	771	21	2 438 2 412 (2 375)
IV		(1) (2)	3 462	6 790	134	217	781	20	2 438 2 405
V		(1)	3 453	6 770	136	211	775	20	2 422 2 400
VI		(1)	3 461	6 785	137	183	765	19,7	2 420 2 370
VII		(1)	3 467,5	6 795	140	164,5	761	20,6	2 437 2 370
VIII		(*)	3 480-3 479 3 457-3 456	6 820 6 775	138 140	185 102	745	(1) 20 (2) 18	2 380 2 323
A		(3) (4)	3 486 A_{0-1} = 0,49	6 832	140	94	780	–	2 380 2 360
B		(4)	3 465 A_{0-1} = 1,53	6 795	135	205	880	–	2 450 2 440
C		(3) (4)	3 484 A_{0-1} = 0,98/2	6 826	142	76	732	–	2 360 2 300
D		(6)	3 479-3 480 3 462-3 463 A_{0-1} 1,35 0,53	6 820 6 775	138 150	120 62	743	32 18	2 395 2 360
E		(3) (4)	3 474 A_{0-1} = 1,1	6 811	137	164	833	–	2 435 2 395
F		(3) (4)	3 468 A_{0-1} = 2,36/2	6 800	136	178	829	–	2 450 2 405

ν_{0-1}, ν_{0-2}, 2 ν_{1-2} (NH) sont exprimés en cm^{-1}; A_{0-1} (NH) en $10^7 . mole^{-1} cm$; ν_{P-H} en cm^{-1}; J_{PH} et J_{P-NH} en hertz.

(*) La préparation de ces deux produits sera décrite ultérieurement (L. Lopez, J. Barrans).

(a) Réf.; (b) ν_{0-1} (NH), A_{0-1} (NH), CCl_4; (c) ν_{0-2} (NH); (d) 2 $\Delta\nu_{1-2}$ (NH) [2 ν_{0-1} — ν_{0-2}]; (e) ν_{CCl_4} — ν_{diox}; (f) J_{P-H}; (g) J_{P-NH}; (h) ν_{P-H} (solide).

3° La présence d'une liaison double C=N dans le cycle augmente considérablement l'acidité du groupement NH (composés I à VIII); on observe le même phénomène dans le cas d'un cycle insaturé en α d'un atome d'oxygène (B, E, F). L'effet de la délocalisation des doublets libres de l'oxygène vers la liaison C=N favorise le retour $\overset{\frown}{N-P}$ au moins autant que l'effet de la délocalisation vers le cycle benzénique (*cf.* III et F; I, II et E).

4° La conjugaison éventuelle de Φ et C=N a peu d'influence (*cf.* III, IV, V). Par contre l'effet inducteur des substituants du carbone dans les composés III à VII semble jouer un rôle; l'acidité du groupement NH augmente avec le caractère attracteur du substituant ($\Phi > \Phi CH_2 > CH_3 > i\,Pr > t\,Bu$).

5° La comparaison des composés I, II et D montre que l'abaissement de fréquence ν_{CCl_4}-$\nu_{dioxanne}$ est nettement plus important dans I et II que dans D.

TABLEAU II

Variation de ν_{0-1} (NH) *en* cm^{-1} *dans divers solvants.*

	Composés							
Solvants	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Tétrachlorure de carbone.	3 474	3 480	3 459	3 462	3 453	3 461	3 467,5	3 480 / 3 457,5
Sulfure de carbone...	–	3 466	–	–	–	3 450	3 455	–
Chloroforme.	3 460	3 467	3 448	3 448	3 439	3 449	3 454	3 467 / 3 454,5
Chlorure de méthylène.	3 451	3 455	3 439	3 437	3 429	3 438	3 443	3 450
Benzène.....	3 428	3 450	3 410	3 400	3 410	3 414	3 426	3 455
Acétonitrile..	–	3 448	3 360	3 340	3 323	3 340	–	3 460
Dioxanne....	3 300	3 305	3 260	3 245	3 242	3 278	3 303	3 295 / 3 355
Pyridine....	∼3 170	3 180	3 110	–	∼3 080	∼3 080	∼3 070	3 220 / 3 260
Solide dans KBr......	3 150 / 3 300	3 280	3 070 / 3 150	3 190 / 3 330	3 140	3 150 / 3 340	3 130	3 275 / 3 310

L'atome d'oxygène du cycle insaturé des composés I et II, plus électronégatif que l'atome d'azote qui occupe la même position, abaisse davantage l'énergie des orbitales *d* du phosphore; les doublets libres de cet atome d'oxygène semblent par ailleurs se délocaliser fortement vers la double liaison C=N, utilisant peu ces mêmes orbitales *d* du phosphore et permettant un retour important du doublet de l'azote sur celles-ci.

Par suite de la délocalisation des doublets de cet atome d'oxygène vers la double liaison C=N, les orbitales *d* du phosphore seraient utilisées essentiellement par le doublet libre de l'atome d'azote de I et II.

REMARQUE SUR LE COUPLAGE J_{P-N-H}. — Le couplage J_{P-N-H} observé pour les spirophosphoranes dérivés des aminoalcools est généralement de l'ordre de 20 Hz ([8]). Celui des phosphorannes dérivés d'hydrazides

est de l'ordre de 35-40 cm^{-1} [([9]), ([10])]. Dans les composés dérivés des amidoximes $J_{P-N-H} \sim 20$ Hz, alors que le dérivé de l'amidrazone (D) montre deux valeurs de J (32 et 18 Hz). On peut penser que le couplage J_{P-N-H} dans les spirophosphorannes est de l'ordre de 20 Hz pour le motif

et de l'ordre de 35 Hz pour le motif

(*) Séance du 22 janvier 1973.

([1]) L. LOPEZ, M. T. BOISDON et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.

([2]) L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1540.

([3]) R. MATHIS, R. BURGADA et M. SANCHEZ, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201.

([4]) R. MATHIS et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1156.

([5]) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2209.

([6]) R. MATHIS, Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 539.

([7]) R. MATHIS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1229.

([8]) M. SANCHEZ, *Thèse*, Université de Toulouse, nº 433, 1971.

([9]) A. SCHMIDPETER, *J. Luber*, *Angew. Chem.*, 84, 1972, p. 349.

([10]) R. WOLF, M. SANCHEZ, D. HOUALLA et A. SCHMIDPETER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 151.

Laboratoire des Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore,
Chimie-Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31077 Toulouse-Cedex.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Caractéristiques électroniques de complexes bromés du nickel (II) et du cobalt (II) obtenus à partir de deux coordinats isomères en série imidazolique.* Note (*) de Mlle **Nadia Kheddar**, MM. **André Samat**, **Robert Guglielmetti** et **Jacques-Émile Guerchais**, transmise par M. Fernand Gallais.

La réaction de deux molécules organiques isomères en série imidazolique avec les bromures de cobalt et de nickel conduit à des complexes de type 2/1 de symétrie pseudotétraédrique. Ceux-ci ont des caractéristiques propres qui rendent compte d'une différence dans le site de coordination.

Dans le cadre d'une étude générale de transposition thermique de type 1-3, catalysée par l'iode ou des espèces ioniques, sur des substrats hétérocycliques azotés [1] nous avons été amenés à utiliser le méthylthio-2 méthyl-3 imidazole qui conduit ainsi à la diméthyl-1.3 thione-2 imidazoline isomère.

L'identification et le dosage des isomères ont été réalisés par la technique de RMN, car les bandes d'absorption ultraviolette des deux composés sont très proches. Néanmoins, pour conserver une possibilité de dosage spectrophotométrique, nous avons songé à complexer les deux isomères par des sels métalliques de la série des métaux de transition, de façon à les différencier nettement.

L'addition d'agents complexants provoque en effet une perturbation des niveaux d'énergie et peut entraîner une augmentation de leur nombre si l'ion métallique possède des électrons *d*. Une telle action sur les transferts de charge permettra d'orienter des réactions qui sont sensibles à la position de ces niveaux. Par ailleurs, le système électronique d'un mélange peut être modifié suivant la « dureté » du cation métallique [2] mis en présence du coordinat organique.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier les transitions électroniques d'une série de composés halogénés, des métaux de la première série de transition avec les deux isomères de formule brute $C_5H_8N_2S$:

— le méthylthio-2 méthyl-3 imidazole (L);

— la diméthyl-1.3 thione-2 imidazoline (L′).

Les propriétés de quatre composés bromés sont relatées dans cette Note : $CoBr_2L_2$ **1**, $CoBr_2L'_2$ **2**, $NiBr_2L_2$ **3**, $NiBr_2L'_2$ **4**.

Les produits obtenus sont bleus avec L (**1** et **3**) et verts avec L′ (**2** et **4**). Ils sont solubles dans l'eau, l'éthanol et l'acétonitrile à chaud.

Nous avons représenté (*fig.* 1 et 2) les spectres d'absorption électronique qui nous permettent d'attribuer les transitions et par suite de déterminer

la valeur des champs des coordinats (Δ) et celle des intégrales de répulsion électronique de Racah (B′) [3] (*cf.* tableau).

La position et l'intensité des bandes d'absorption des transitions électroniques sont caractéristiques d'une symétrie pseudo-tétraédrique [1].

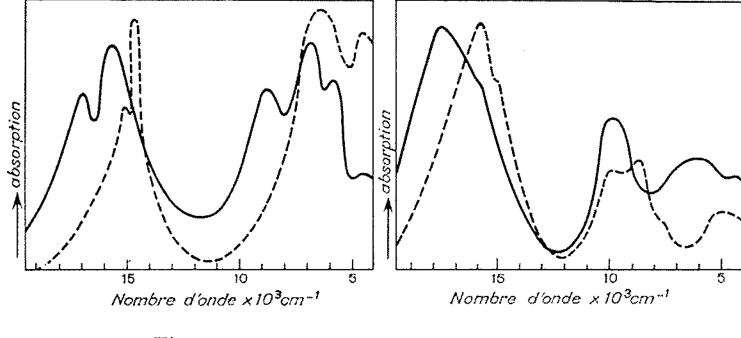


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres de transitions électroniques. État solide. Composés **1** (——) et **2** (- - - -).

Fig. 2. — Spectres de transitions électroniques. État solide. Composés **3** (——) et **4** (- - - - -).

Ces complexes sont à spin élevé et la valeur des moments magnétiques et des coefficients d'absorption sont en accord avec les résultats généralement admis pour un arrangement tétraédrique du cobalt (II) et du

TABLEAU

Valeurs de certains paramètres électroniques et des moments magnétiques à la température ordinaire

	μ (m.B)	ν_3 (cm^{-1}) $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	ν_2 (cm^{-1}) $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$	(a)	(b)	(c)
$CoBr_2L_2$ **1**...	4,5	17 065-15 830	8 850-6 970-5 980	3 920	740	0,77
$CoBr_2L'_2$ **2**...	4,6	15 135-14 750	6 570-4 770	3 200	729	0,75
	ν (m.B)	ν_3 (cm^{-1}) $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	ν_2 (cm^{-1}) $^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_1(F)$	(a)	(b)	(c)
$NiBr_2L_2$ **3**...	3,6	17 920-ép. 16 180	10 120	5 480	900	0,87
$NiBr_2L'_2$ **4**...	3,4	16 120-ép. 14 450	9 174-10 150-ép. 7 750	5 120	805	0,78

(a) Δ (cm^{-1}); (b) B′ (cm^{-1}); (c) $\beta = B'/B$.
ép : épaulement.
La constante de Racah de l'ion libre est : B (Co^{++}) = 967 cm^{-1}, B (Ni^{++}) = 1030 cm^{-1}.

nickel (II). La netteté des transitions *d-d* prouve que les transferts de charge des coordinats organiques, modifiés probablement par la fixation à l'ion métallique, sont situés dans l'ultraviolet.

Les liaisons des coordinats à l'ion central de transition se font par l'intermédiaire de sites différents.

En tenant compte de la série spectrochimique et de la série néphélauxétique [(4), (5), (6)] **1** et **3** seraient liés par l'azote et **2** et **4** par le soufre (7).

D'après la figure 2, nous constatons que la transition ν_2 : $^3T_1$ (F) → $^3A_2$ (F) n'est pas décomposée, mais l'écart énergétique des états triplets résultant de l'éclatement du niveau $^3T_1$ (P) est moins important avec le composé **4**.

Le champ subi par le cobalt (II) (*fig.* 1) dans le composé **2** est plus régulier que pour **1**. La transition électronique ν_3 : $^4A_2$ (F) → $^4T_1$ (P) est plus fine et à ν_2 (composé **2**) correspondent deux maxima au lieu de trois dans le composé **1** dont l'écart énergétique est peu important. Le champ qui en résulte est assez régulier, et ce malgré la valeur du moment magnétique inférieure à celle due au spin seul. Le fait qu'on puisse admettre que l'imidazoline liée par le soufre de la fonction thione est symétrique n'est certainement pas la seule explication.

A chacun des coordinats correspond un champ plus fort avec le nickel (II) qu'avec le cobalt (II). Lorsque L est remplacé par L', on observe une diminution de la valeur du rapport $\beta = B'/B$ proportionnellement au paramètre de Racah B'; ceci correspond à une décroissance notable des interactions électroniques de l'ion métallique divalent par suite d'une délocalisation des électrons vers le coordinat.

Des essais en cours avec des ions métalliques différents convenablement choisis, montrent que seul l'un des isomères est complexé.

Par conséquent leur séparation peut être envisagée. Les transferts de charge d'une molécule organique seraient donc modifiés tout en laissant l'autre molécule inchangée.

Partie expérimentale :

1. *Synthèse des molécules organiques* (8).

Méthylthio-2 *méthyl*-3 *imidazole* et *diméthyl*-1.3 *thione*-2 *imidazoline* :

Me–N(imidazole)C—SH —[1° CH_3I, acétone; 2° NaOH]→ Me–N(imidazole)C—S—Me (L) —[Δ; 150°, 5h; 3 % tosylate de méthyle]→ Me–N,N–Me(imidazoline)C=S (L')

Éb 100° F 182°

RMN : (L) δN—Me : $3,61.10^{-6}$ (3 H); δS—Me : $2,63.10^{-6}$ (3 H) ($CDCl_3$);
(L') δN—Me : $3,6.10^{-6}$ (6 NH) ($CDCl_3$).

2. *Méthode de préparation des complexes.* — Les bromures métalliques préalablement déshydratés par chauffage à reflux dans le diméthoxypropane et en solution alcoolique (0,39.10^{-2} M) sont ajoutés à une solution (0,78.10^{-2} M) du coordinat organique dans le même solvant anhydre. Les complexes précipitent rapidement.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) M. Chanon, M. Conte, J. Micozzi et J. Metzger, *Int. J. Sulfur Chem.*, C, 6, 1971, p. 85.

(2) C. Duboc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1768.

(3) A. E. Underhill et D. E. Billing, *Nature*, 210, 1966, p. 384.

(4) M. A. Buhannic et J. E. Guerchais, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 111.

(5) C. K. Jorgensen, *Discuss. Faraday Soc.*, 26, 1958, p. 110.

(6) G. E. Shapper et C. K. Jorgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 1958, p. 143.

(7) F. Petillon et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2455.

(8) A. Samat, R. Guglielmetti et J. Metzger, Travaux non publiés.

N. K. et J.-É. G. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Bretagne occidentale;

R. G. : *Laboratoire*
de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex;*

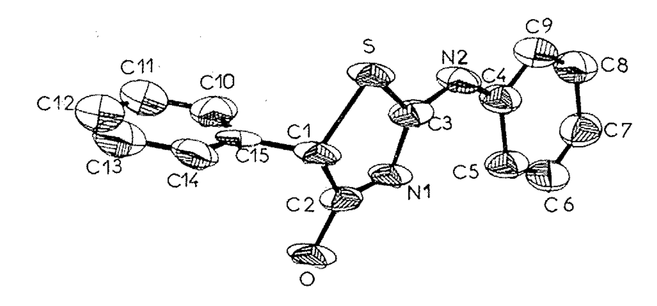
A. S. : *Laboratoire*
de Chimie organique A,
Université
de Provence Saint-Jérôme,
13009 *Marseille.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la structure cristalline de la phényl-amino-2 phényl-5 thiazolinone-4 solvatée par* C_2H_5OH. Note (*) de

Mme GENEVIÈVE LEPICARD, MM. JEAN DELETTRÉ et JEAN-PAUL MORNON, présentée par M. Jean Wyart.

La phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4 solvatée par C_2H_5OH cristallise dans le groupe P $2_1/c$ selon deux formes très voisines; l'étude partielle de l'une d'entre elles est résumée ci-dessous. Cette détermination est conduite jusqu'à R = 0,12; l'existence d'un désordre complexe est mise en évidence. Une différence significative de l'enchaînement tautomère O—C—N—C—N est probable entre cette forme et la forme non solvatée cristallisant dans le groupe P 1.

Ce travail entre dans le cadre général de l'étude de la tautomérie des thiazolinones. A l'état pur la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4 (PAPT) cristallise dans le groupe P 1 [1]. La structure, dans ce cas, ne présente aucune particularité cristallographique et R atteint 0,04



Numérotation des atomes et visualisation de l'agitation thermique.

pour 2 465 réflexions indépendantes non pondérées. Solvatée par l'éthanol, la PAPT cristallise dans le système monoclinique avec le groupe P $2_1/c$ selon deux formes possédant une maille et une distribution des intensités très voisines. L'objet de cette Note porte sur l'étude de l'une de ces deux formes l'autre n'ayant pas, pour le moment, donné des cristaux exploitables. 2 735 intensités ont été enregistrées sur diffractomètre « Siemens »; les corrections classiques ont été effectuées.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 12,186 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 11,745 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 10,285 \pm 0,005 \text{ Å};$$
$$\beta = 110°34' \pm 10'; \quad Z = 4.$$

La structure a été déterminée à l'aide du programme CENSYM [2]. L'affinement a été réalisé sur 2 384 intensités par moindres carrés à l'aide du programme Saphyr. Il a normalement convergé jusqu'à R = 0,17.

Une série différence calculée à ce niveau a mis en évidence la présence de deux molécules de PAPT chacune ayant un poids de 6 % et étant translatée, selon z, de — 1,95 et 1,95 Å par rapport à la position normale. A ce niveau, il semblait donc que la présence de molécules d'alcool entraînait le remplacement de 12 % des molécules normales par ces molécules translatées. L'introduction dans l'affinement de ce phénomène puis celle des atomes d'hydrogène (positionnés sur une série différence effectuée après l'introduction des deux molécules supplémentaires) nous a amenés à un facteur R = 0,12. Une nouvelle série différence effectuée à ce stade n'a pas permis de localiser la ou les positions de la molécule d'alcool éthylique. Il ne nous a pas non plus été possible de préciser si l'hypothèse (0,5 molécule d'alcool par molécule de PAPT) était exacte. Il ne nous est actuellement pas possible de poursuivre le processus d'affinement de façon valable; l'étude de la deuxième forme de PAPT solvatée, après l'obtention de cristaux convenables, devrait nous permettre de conclure ce travail. La poursuite de cette résolution ne saurait toutefois pas changer considérablement les valeurs des distances et angles intramoléculaires. La comparaison avec la forme P 1, pour la partie ne concernant pas la tautomérie, ne montre en effet aucune différence entre les valeurs obtenues pour les deux molécules indépendantes de la forme P 1 et la molécule étudiée de la forme P $2_1/c$. Par contre l'analyse de l'enchaînement

O = C(2) — N(1) = C(3) — N(2)

montre une tautomérie différente. La forme P $2_1/c$ devrait présenter dans le schéma de résonance une forme ionique prononcée.

Le tableau I résume la comparaison des principales distances interatomiques.

TABLEAU I

Distances en angströms

	PAPT forme P 1		PAPT
	Molécule I	Molécule II	1re forme P $2_1/c$
S—C (1)	1,813	1,826	1,82
S—C (3)	1,748	1,753	1,75
C (1)—C (2)	1,531	1,549	1,55
C (1)—C (15)	1,510	1,490	1,51
C (2)—O	1,207	1,213	1,25
N (1)—C (2)	1,393	1,364	1,34
N (1)—C (3)	1,321	1,316	1,35
N (2)—C (3)	1,334	1,344	1,31
N (2)—C (4)	1,392	1,424	1,42

TABLEAU II

Coordonnées ($\times 10^4$) *et coefficients d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S...........	4 627	4 561	3 316	128	28	175	— 4	62	— 9
O...........	3 873	1 405	3 409	157	25	246	— 4	88	8
N (1)........	4 942	2 509	2 425	123	26	189	— 2	57	— 4
N (2)........	5 889	4 032	1 751	126	40	164	— 6	69	— 4
C (1)........	3 928	3 395	3 914	134	22	177	— 6	67	— 8
C (2)........	4 263	2 346	3 205	107	34	162	7	37	— 1
C (3)........	5 209	3 615	2 393	116	36	131	5	28	—19
C (4)........	6 568	3 479	1 044	110	51	151	— 4	39	— 9
C (5)........	6 794	2 297	1 185	122	46	157	5	37	— 7
C (6)........	7 497	1 853	513	124	60	229	0	56	—11
C (7)........	7 981	2 487	—286	116	79	181	7	34	—14
C (8)........	7 761	3 674	—386	127	77	251	4	77	8
C (9)........	7 060	4 125	280	126	61	162	— 6	47	— 4
C (10).......	2 184	3 628	4 647	163	70	227	— 5	108	20
C (11).......	1 002	3 786	4 374	168	118	279	— 2	118	32
C (12).......	326	3 825	3 057	148	139	311	12	81	63
C (13).......	781	3 759	2 006	154	121	263	—19	43	31
C (14).......	1 946	3 614	2 287	123	81	214	— 4	35	4
C (15).......	2 662	3 549	3 616	133	28	182	— 5	58	7

Déviation standard moyenne du soufre 3.10^{-4} sur les x, y et z; 2.10^{-4} sur les β.

Déviation standard moyenne pour les autres atomes 9.10^{-4} sur les x, y et z; 1.10^{-3} sur les β.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) R. BALLY et J. P. MORNON, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 609; et *Acta Cryst.*, 1973 (à paraître).

(2) J. P. MORNON et R. BALLY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 761.

Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris-Cedex 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl-1 N-éthyl-benzimidazolium,* $(TCNQ)_2^-$, $(Me-1\ N-Et-Bz)^+$. Note (*) de MM. **Daniel Chasseau, Jacques Gaultier, Christian Hauw** et **Joël Jaud**, présentée par M. Jean Wyart.

Le tétracyanoquinodiméthane forme avec le méthyl-1 N-éthyl-benzimidazole un complexe stable de stœchiométrie 2/1. Ce complexe constitue un cas intéressant dans la série des semi-conducteurs organiques en ce sens qu'il donne des cristaux de grandes dimensions dont certaines propriétés physiques ont pu être étudiées, plus particulièrement l'anisotropie de résistivité électrique [1] :

$$\rho' = 0,15\ \Omega.\text{cm},\quad \rho'' = 430\ \Omega.\text{cm},\quad \rho''' = 23\ \Omega.\text{cm},\quad \rho_{\text{poudre}} = 1,8\ \Omega.\text{cm}\quad (^2);$$

énergie d'activation : 0,09 eV.

Les cristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par refroidissement contrôlé d'une solution du complexe dans l'acétonitrile. La mesure des intensités des taches de diffraction a été

TABLEAU

Coordonnées atomiques (R = 0,072)

	x	*y*	*z*		*x*	*y*	*z*
C (1)....	—0,0211	0,0205	0,1198	N (25)...	0,4728	0,2966	0,2428
C (2)....	0,0617	0,1254	0,2149	C (26)...	0,4228	0,3698	0,1606
C (3)....	0,1357	0,0539	0,2335	C (27)...	0,4752	0,3963	0,1087
C (4)....	0,1339	—0,1307	0,1560	C (28)...	0,5321	—0,0526	0,2960
C (5)....	0,0510	—0,2363	0,0603	C (31)...	—0,0187	0,0339	0,6281
C (6)....	—0,0229	—0,1643	0,0432	C (32)...	0,0658	0,1329	0,7206
C (7)....	—0,0975	0,0944	0,1023	C (33)...	0,1377	0,0547	0,7344
C (8)....	0,2104	—0,2040	0,1731	C (34)...	0,1323	—0,1301	0,6560
C (9)....	—0,1810	—0,0082	0,0093	C (35)...	0,0482	—0,2297	0,5638
C (10)...	—0,0968	0,2778	0,1782	C (36)...	—0,0243	—0,1520	0,5500
C (11)...	0,2935	—0,1027	0,2697	C (37)...	—0,0929	0,1158	0,6149
C (12)...	0,2100	—0,3868	0,0942	C (38)...	0,2070	—0,2106	0,6703
N (13)...	—0,2475	—0,0907	—0,0651	C (39)...	—0,1779	0,0223	0,5251
N (14)...	—0,0957	0,4248	0,2395	C (40)...	—0,0889	0,2986	0,6919
N (15)...	0,3605	—0,0228	0,3483	C (41)...	0,2913	—0,1126	0,7643
N (16)...	0,2114	—0,5330	0,0318	C (42)...	0,2025	—0,3954	0,5924
C (17)...	0,5421	0,3881	0,3725	N (43)...	—0,2471	—0,0481	0,4541
C (18)...	0,5781	0,5617	0,4595	N (44)...	—0,0892	0,4452	0,7526
C (19)...	0,6461	0,6075	0,5841	N (45)...	0,3591	—0,0334	0,8395
C (20)...	0,6783	0,4872	0,6183	N (46)...	0,1981	—0,5420	0,5299
C (21)...	0,6424	0,3148	0,5337	N (97)...	0,6530	0,2665	0,0106
C (22)...	0,5729	0,2692	0,4091	C (98)...	0,6817	0,4058	0,0908
N (23)...	0,5211	0,1105	0,3029	C (99)...	0,7163	0,5859	0,1944
C (24)...	0,4622	0,1338	0,2064				

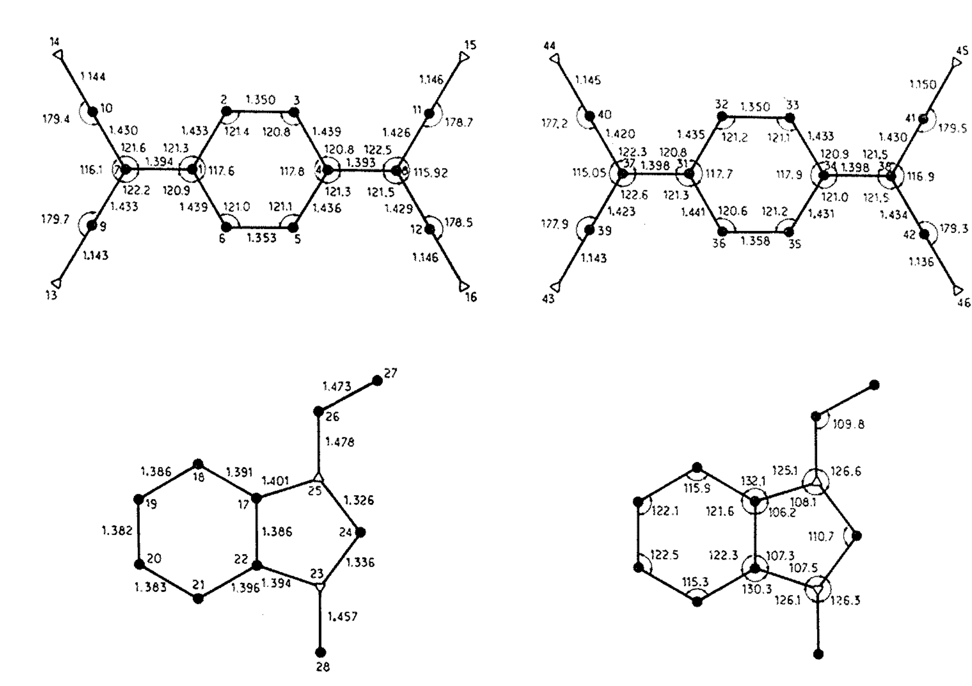


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

faite sur diffractomètre automatique « Siemens ». Les paramètres de la maille triclinique sont :

$$a = 17{,}463 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \qquad \alpha = 122{,}90 \pm 0{,}03^\circ,$$
$$b = 9{,}287 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \qquad \beta = 116{,}60 \pm 0{,}03^\circ,$$
$$c = 13{,}172 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \qquad \gamma = 82{,}00 \pm 0{,}03^\circ.$$

Le groupe de symétrie est $P\bar{1}$; la densité calculée est de $1{,}276\ \mathrm{g.cm^{-3}}$ pour un groupe benzimidazole, deux groupes TCNQ et une molécule d'acétonitrile dans l'unité asymétrique.

Bien qu'il existe deux groupes TCNQ indépendants dans la structure cristalline, anion et molécule ne peuvent être distingués. Leur conformation n'est pas différente de celle observée antérieurement dans d'autres complexes; elle rend compte en particulier d'écarts significatifs à la symétrie plane.

Le cation benzimidazolium n'a pas dans la structure une géométrie conforme à son écriture chimique mais une conformation symétrique dans laquelle les liaisons C (24)—C (25) et C (24)—C (23) ont un caractère intermédiaire équivalent. On remarquera aussi le net pincement du cycle phényle au niveau des carbones C (18) et C (21) (*fig.* 1).

Les groupes TCNQ s'empilent régulièrement en colonnes selon un seul mode de recouvrement; les distances interplanaires sont de 3,283, 3,276

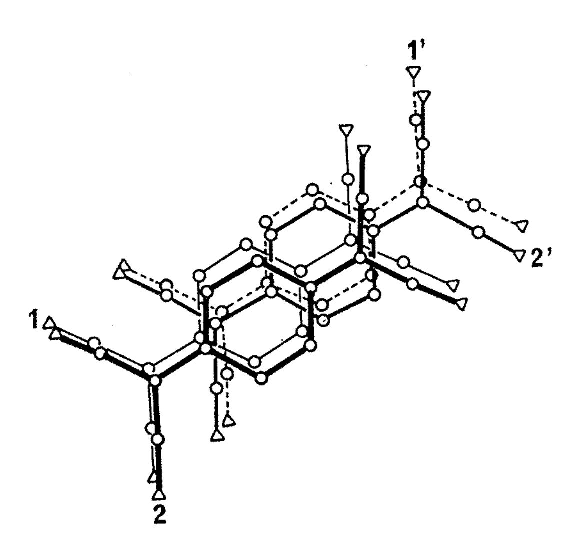


Fig. 2. — TCNQ : mode de recouvrement.
Les plans 1 et 2 sont sensiblement parallèles entre eux (1,27°) et perpendiculaires à l'axe *z*.

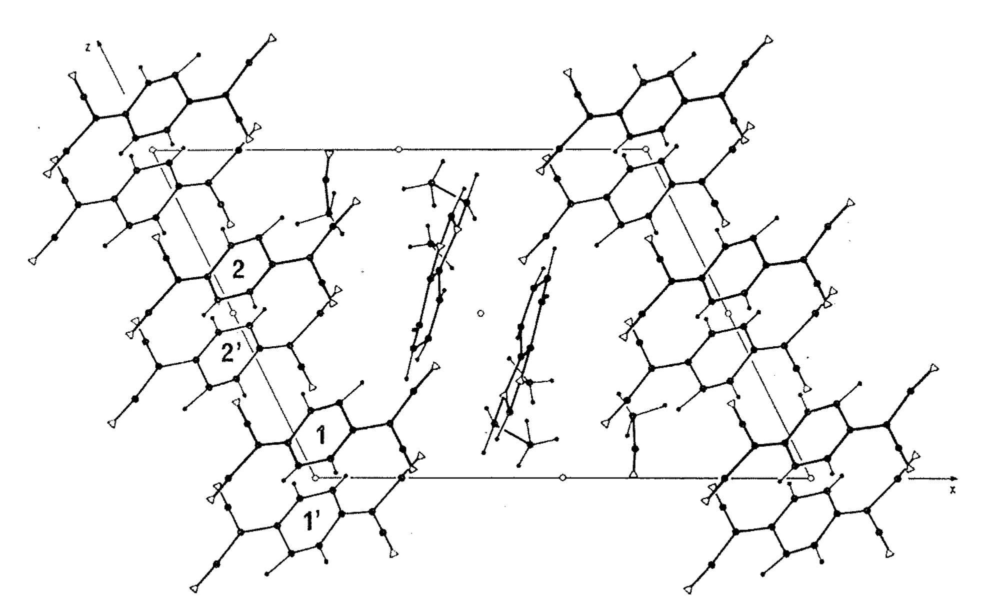


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à *b*.

et 3,323 Å, toutes trois nettement supérieures à celles observées pour les sels simples analogues [([3]), ([4])].

Les groupes (Me—1 N—Et—Bz)$^+$ s'associent par paires. Les distances entre plans phényles sont ici de 3,43 Å ; ces plans forment avec les plans de TCNQ un angle de 43,5°.

Chaque molécule d'acétonitrile établit, par l'atome de carbone de son groupe méthyle, une liaison présumée forte avec l'un des atomes d'azote d'un groupe TCNQ $\left(d = 3{,}11\ \text{Å},\ \widehat{\text{C—C...N}} \simeq 160^{\circ}\right)$.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) J. Néel et P. Dupuis, *Séminaire Chim. État Sol.*, (Éd. J. P. Suchet), Masson et Cie, Paris, 1972.

(2) Les axes cristallographiques sont parallèles aux arêtes du cristal; ρ', ρ'' et ρ''' sont les valeurs de la résistivité entre faces opposées.

(3) D. Chasseau, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1434.

(4) D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw et M. Schvoerer, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1491.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de* Fe_6Ge_{5-x}. Note (*) de MM. **Bernard Malaman**, **Alain Courtois**, **Jean Protas** et **Bernard Roques**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé Fe_6Ge_{5-x} cristallise dans le système monoclinique, groupe de recouvrement C $2/m$ avec $a = 9{,}965$ Å, $b = 7{,}826$ Å, $c = 7{,}801$ Å, $\beta = 109°40'$, $d_{calc} = 8{,}07$ g/cm³, Z = 4. La structure cristalline a été résolue à l'aide d'une méthode directe de détermination des phases. Le facteur résiduel R est égal à 0,094.

Le germaniure de fer Fe_6Ge_{5-x} a été obtenu sous la forme de monocristaux par réaction chimique de transport avec l'iode [1]. Il cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les caractéristiques cristallographiques suivantes : $a = 9{,}965$ Å, $b = 7{,}826$ Å, $c = 7{,}801$ Å, $\beta = 109°40'$, Z = 4, $d_{mes} = 7{,}96$ g/cm³, $d_{calc} = 8{,}07$ g/cm³; groupe de recouvrement C $2/m$.

Détermination de la structure. — L'enregistrement a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles (*rayonnement :* MoK_α; 803 *réflexions indépendantes observées*). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Bien que le

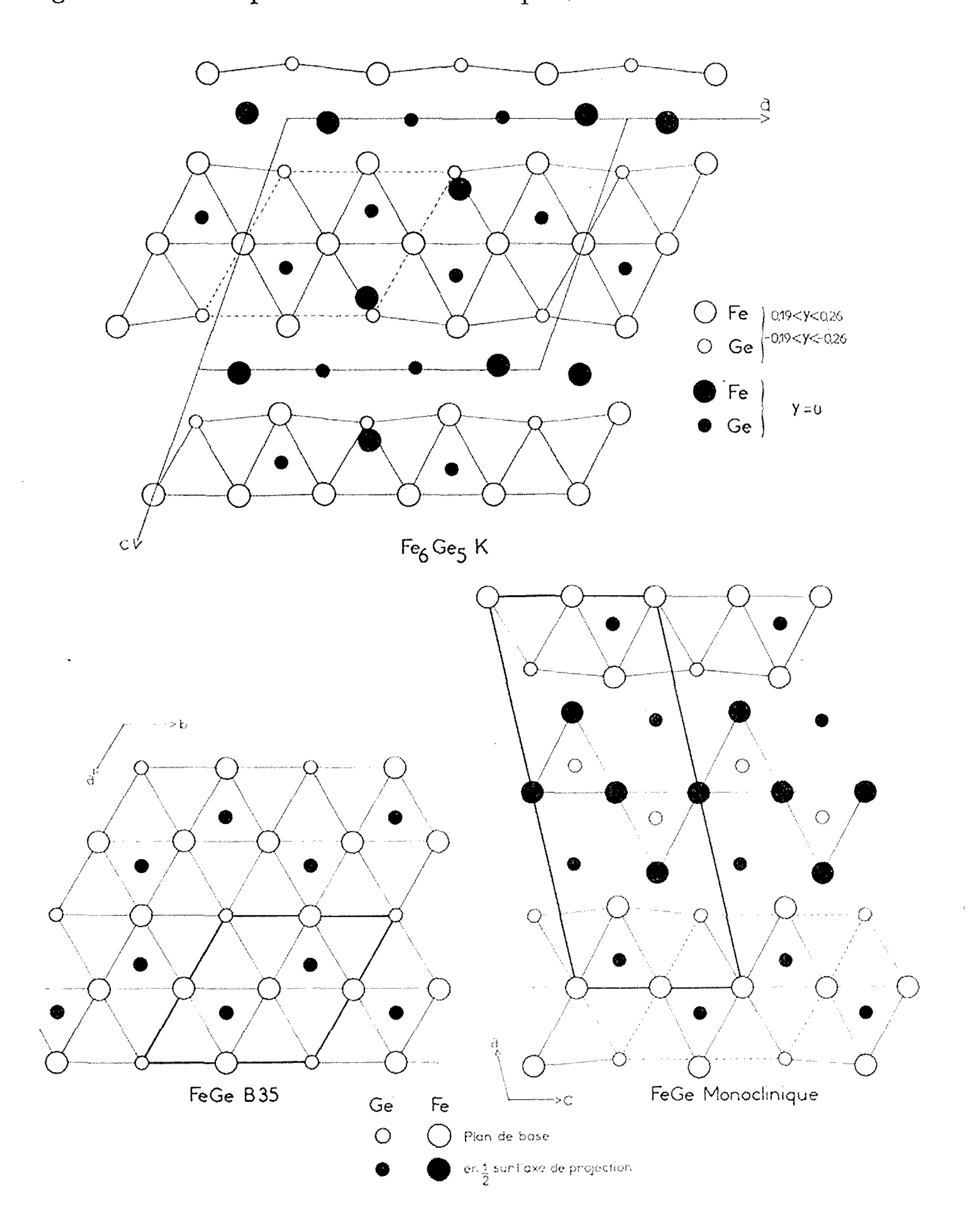
Tableau

Coordonnées des neuf atomes indépendants ($\times 10^4$)
et facteurs d'agitation thermique correspondants ($\times 10^2$).
Les déviations standards figurent entre parenthèses.

Atomes	x	y	z	B (Å²)
Fe_I	1 229 (4)	0 (0)	153 (5)	15 (6)
Fe_{II}	1/4 (0)	1/4 (0)	1/2 (0)	3 (6)
Fe_{III}	0 (0)	2 533 (4)	1/2 (0)	4 (6)
Fe_{IV}	2 846 (6)	2 605 (4)	1 755 (5)	25 (5)
Fe_V	793 (5)	1/2 (0)	2 806 (6)	2 (6)
Ge_I	3 645 (3)	0 (0)	68 (3)	12 (4)
Ge_{II}	451 (3)	1 970 (6)	2 125 (3)	1 (3)
Ge_{III}	3 420 (4)	0 (0)	3 720 (5)	6 (5)
Ge_{IV}	3 515 (4)	1/2 (0)	4 000 (5)	9 (4)

coefficient d'absorption du cristal soit relativement élevé ($1{,}3 < \mu_r < 3$), aucune correction n'a encore été apportée à cause de la forme très irrégulière du cristal. La structure a été déterminée par une méthode d'addition symbolique automatisée [2] permettant le calcul des phases directement dans l'espace réciproque. Le facteur résiduel, calculé à l'aide des

réflexions dont la valeur des σ (I)/I est inférieure à 0,15 (746 réflexions), s'abaisse à R = 0,094. Le tableau rassemble les coordonnées fractionnaires des différentes positions atomiques avec leurs écarts types et les facteurs d'agitation thermique individuels correspondants.



Description de la structure. — La structure peut se schématiser, en première approximation, comme un empilement de deux sortes de couches parallèles au plan (010).

Les premières, situées aux cotes $y = 0$ et 1/2 (*miroir de type m*), sont formées de pentagones juxtaposés. On distingue deux types de pentagones suivant que leur centre est libre ou occupé par un atome de fer. Dans ces plans, les distances interatomiques sont comprises entre 2,38 et 3,34 Å.

Les secondes, situées aux cotes $y \simeq 1/4$ et 3/4, sont presque planes et constituées de rubans d'hexagones irréguliers qui se répètent dans la direction [001] par pseudosymétrie autour du plan (001). On remarque une relative homogénéité des distances entre atomes dans ces rubans ($d = 2,6 \pm 0,1$ Å). Les rubans sont reliés entre eux par des liaisons Fe—Fe (2,59 Å) et des liaisons Ge—Ge beaucoup plus longues (3,13 Å).

La figure montre les distributions des atomes de fer et de germanium dans la structure de Fe_6Ge_5-$\varkappa$ et dans celles des deux variétés, hexagonale et monoclinique, du monogermaniure de fer.

Le motif hexagonal qui constitue la maille élémentaire de FeGe B 35 se retrouve dans les autres structures (*limité par les traits pointillés*). Dans la variété monoclinique, il forme des bandes successives, parallèles au plan (100) et dans lesquelles il se décale de $\pm 1/4$ suivant y ([3]). Dans Fe_6Ge_5-$\varkappa$, il forme les mêmes bandes parallèlement au plan (001) mais celles-ci sont séparées les unes des autres par des couches de passage.

Cette relation est susceptible d'expliquer les analogies de comportement magnétique des trois germaniures ([4]).

L'étude des propriétés structurales de la phase $\varkappa$ se poursuit; elle fera prochainement l'objet d'une publication plus détaillée ([5]).

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) B. Malaman, A. Courtois, J. Ouvrard et R. Wandji, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1181.
([2]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta. Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
([3]) M. Richardson, *Acta. Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 753-760.
([4]) B. Malaman, A. Courtois, J. Protas et B. Roques, *Comptes rendus*, 276, série B, 1973 (à paraître).
([5]) B. Malaman, A. Courtois, J. Protas et B. Roques, *Acta. Cryst.* (à paraître).

B. M. et B. R. :
Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., n° 158, Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 162,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du domaine d'acidité de l'hydrogénosulfate de potassium fondu, au moyen d'une électrode de verre.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vilaverde, Gérard Picard** et **Jacques Vedel**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'hydrogénosulfate de potassium fondu est ionisé en ions K^+ et HSO_4^-. Ceux-ci sont partiellement dissociés selon l'équilibre

(1) $$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}.$$

De plus, ils peuvent se transformer en disulfate avec élimination d'eau [(1), (2)] :

(2) $$2\,HSO_4^- \rightleftharpoons S_2O_7^{2-} + H_2O^{\uparrow}.$$

Le sel fondu est, en fait, un mélange d'hydrogénosulfate et de disulfate de potassium. Pour une température et une pression de vapeur d'eau déterminées, la composition du solvant est fixée et l'activité des anions HSO_4^- est constante. L'équilibre (1) peut alors être caractérisé par la constante apparente de dissociation K'_d :

(3) $$K'_d = |H^+|.|SO_4^{2-}|.$$

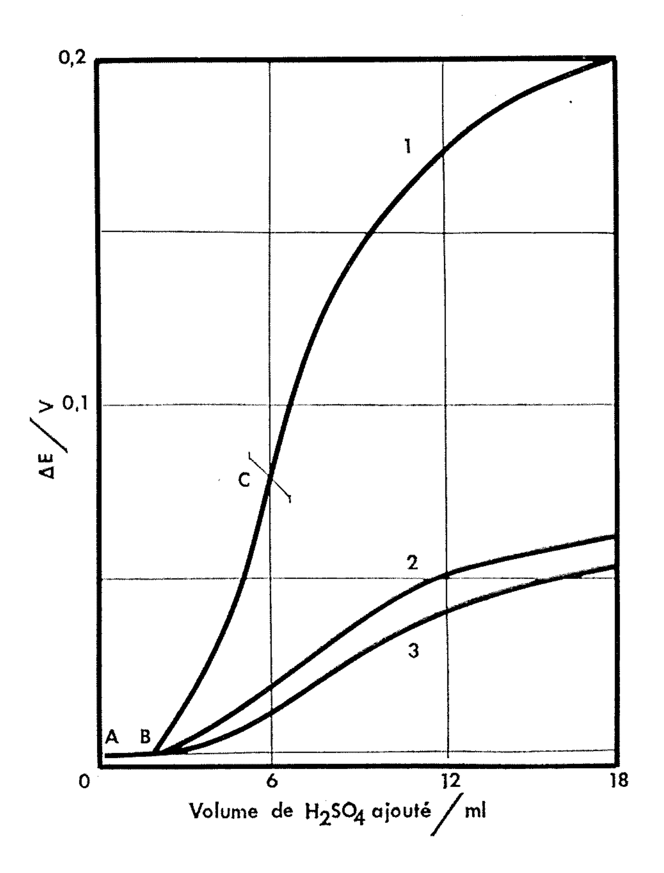
C'est une constante conditionnelle dont la valeur dépend — à température constante — de la pression de vapeur d'eau en équilibre avec le sel fondu. Dans cette expression, le symbole H^+ représente « le proton solvaté », ou l'acide le plus fort existant en solution. Suivant les forces relatives des bases H_2O et HSO_4^-, il peut représenter H_3O^+ ou H_2SO_4.

La grandeur K'_d peut être déterminée électrochimiquement à partir de la courbe de titrage potentiométrique de la base forte SO_4^{2-} par l'acide fort H^+, établie au moyen d'une électrode indicatrice de l'activité des protons. L'hydrogène réduisant l'acide sulfurique (3) nous avons envisagé l'emploi d'une électrode de verre.

TABLEAU

Dénomination	Composition	Origine
Verre BS 49	SiO_2 : 69,10 %; BaO : 2,60 %; Al_2O_3 : 4,50 %; Na_2O : 11,40 %; CuO : 6,50 %; K_2O : 3,90 %; MgO : 3,30 %; Li_2O : 0,20 %	« Verrerie et cristallerie de Choisy-le-Roi »
Électrode TBR 2/HA	Composition du verre non divulguée	« Tacussel Électronique »
Verre Borosilicate 732	SiO_2 : 80,00 %; Na_2O : 3,50 %; B_2O_3 : 13,10 %; K_2O : 1,15 %; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$: 2,25 %	« Sovirel »

Les titrages ont été réalisés à la température de 220°C, sous une pression de vapeur d'eau de 0,041 atm imposée par un courant d'azote saturé par contact avec de l'eau maintenue à 30°C. Un précipité de sulfate de potassium est neutralisé par de l'acide sulfurique pur.



Hydrogénosulfate de potassium fondu à 220°C. Courbes de titrage potentiométrique d'une solution saturée de sulfate de potassium, obtenues avec différentes électrodes de verre : BS 49 (courbe 1) TBR 2/HA « Tacussel » (courbe 2), Borosilicate 732 (courbe 3).

Une étude préliminaire a montré que le système électrochimique argent-solution saturée de sulfate d'argent et de sulfate de potassium peut constituer une électrode de référence. Le pH de la solution étant fixé par la présence du précipité de sulfate de potassium, nous l'avons également utilisé comme système de référence interne de l'électrode de verre, de sorte que la cellule électrochimique utilisée pour la mesure de l'activité du proton peut être représentée par

(4) Ag | solution saturée de K_2SO_4 et Ag_2SO_4 ⦙⦙ solution à titrer | verre | solution saturée de K_2SO_4 et Ag_2SO_4 | Ag.

Pour un verre convenable, la force électromotrice de cette cellule est reliée à l'activité (H^+) du proton dans la solution à titrer par

$$\Delta E = Cte + \frac{2,3\,RT}{F} \log (H^+). \tag{5}$$

Des verres de différentes compositions ont été utilisés pour réaliser l'électrode (*cf.* tableau précédent), ce qui a permis d'obtenir les courbes de la figure qui montrent que seul le verre BS 49 (courbe 1) permet de réaliser une électrode indicatrice convenable [vérification des expressions (3) et (5)].

Sur cette courbe, la partie AB correspond à la neutralisation du sulfate de potassium solide. Le volume d'acide nécessaire pour atteindre le point équivalent (C) correspond à la solubilité du sulfate.

La valeur du produit ionique apparent K'_d est obtenue par l'analyse de l'équation de la courbe de titrage. Dans les conditions de l'expérience ($t = 220°C$; $P_{H_2O} = 0,041$ atm), elle est égale à $10^{-2,5}$ alors que la solubilité du sulfate est 0,33 mol.kg^{-1}.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) L. Cambi et G. Bozza, *Ann. Chim. appl.*, 13, 1923, p. 221.
(2) S. E. Rogers et A. R. Ubbelhode, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, p. 1051.
(3) M. Berthelot, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 743.

Laboratoire de Chimie analytique et d'Électrochimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre infrarouge du solide* $Ni(NH_3)_3CS_3$.

Note (*) de Mme **Martine Stern**, MM. **Jean-Noël Pons** et **Jacky Roger**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge de $X_2[Ni(CS_3)_2]$ ($X = [(C_6H_5)_4As]^+$, K^+ ou $[(CH_3)_4N]^+$) d'une part, et $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ d'autre part avec $Ni(NH_3)_3CS_3$ conduit à admettre l'existence des deux ions $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ dans le solide étudié.

La connaissance de la structure cristalline d'un certain nombre de trithiocarbonates a permis d'assurer l'attribution des bandes caractéristiques du groupement CS_3 (1) et de calculer ses constantes de force (2).

L'anion plan trithiocarbonate appartient au groupe de symétrie D_{3h} et sa représentation irréductible est $\Gamma = A'_1 + A''_2 + 2E'$. Les six vibrations attendues sont les suivantes :

$\nu_1(A'_1) = \nu_s(C-S)$	vibration symétrique de valence de la liaison C—S, inactive en infrarouge;
$\nu_3(E') = \nu_d(C-S)$	vibration asymétrique doublement dégénérée de la liaison C—S;
$\nu_4(E') = \delta_d(S-C-S)$	vibration de déformation de l'angle S—C—S dans le plan, doublement dégénérée;
$\nu_2(A''_2) = \pi(CS_3)$	vibration de déformation de CS_3, hors du plan.

Les spectres des trithiocarbonates de potassium et de tétraméthylammonium entre autres sont conformes à ces déductions (tableau I). L'exemple le plus satisfaisant, à notre avis, est celui du sel de tétraméthylammonium (3).

Tableau I

	ν_3 (cm^{-1})	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
K_2CS_3	903 e 885 F 870 e	542 f	507 f	(**)
$[N(CH_3)_4]_2CS_3$ (*)	810 F 810 e	–	512 f	(**)

e : épaulement; F : forte; m : moyenne; l : large; f : faible.

(*) Les bandes caractéristiques du cation $[N(CH_3)_4]^+$ ne figurent pas ici.

(**) Aucune bande d'intensité appréciable n'a été observée dans la région de 450-200 cm^{-1}.

Notons que la vibration ν_1 est active pour K_2CS_3 sans doute en raison d'un abaissement de symétrie de site ou d'un effet de champ cristallin.

D'autre part, on connaît l'existence d'anions complexes du type $[Me_{II}(CS_3)_2]^{2-}$ (Me_{II} = métal de transition divalent). La détermination de la structure cristalline du sel $[(C_6H_5)_4As]_2[Ni(CS_3)_2]$ a révélé pour l'anion complexe une configuration bidentate plane (4). Dans cet anion complexe, la symétrie du groupement CS_3, plus faible que dans l'ion libre

(C_{2v} au lieu de D_{3h}), devrait entraîner une levée de la dégénérescence des vibrations ν_3 (E′) et ν_4 (E′), donc un dédoublement des bandes correspondantes et l'apparition de la bande ν_1, précédemment inactive en infrarouge. Le spectre infrarouge du solide $[(C_6H_5)_4As]_2$ $[Ni(CS_3)_2]$ est bien conforme à ces prévisions (5). La comparaison est élargie aux solides $K_2Ni(CS_3)_2$ et $[N(CH_3)_4]_2Ni(CS_3)_2$ spécialement préparés à cet effet dans le but de marquer la différence avec les trithiocarbonates K_2CS_3 et $[N(CH_3)_4]_2CS_3$ (tableau II). Les spectres sont enregistrés entre 200 et 4 000 cm^{-1} (« Perkin-Elmer 225 »; émulsion dans le nujol entre 200 et 1500 cm^{-1} et dans le fluorolube au-dessus de 1500 cm^{-1}).

TABLEAU II

Bandes caractéristiques du groupement $Ni(CS_3)$

$[N(CH_3)_4]_2Ni(CS_3)_2$	$K_2Ni(CS_3)_2$	$[(C_6H_5)_4As]_2[Ni(CS_3)_2]$ (5)	$Ni(NH_3)_2CS_3$	Attribution
1035 e 1015 F	1010 F 1000 e	1030 F 1010 F	1015 e 996 F	ν_a (C—S)
885 tf 853 F 813 tf	865 tf 852 F 817 tf	843 I	880 tf 855 m 815 tf	ν_b (C—S)
508 f 488 f	505 tf 486 f	505 f	505 f 490 f	ν_1 (C—S) et ν_2 (S—C—S)
383 F 363 e 336 f	388 m 368 e 335 f	380	387 F 368 e 335 m	ν (Ni—S) δ_a (S—C—S) et δ_b (S—C—S)

On sait que lors de la formation d'un complexe, les constantes de force d'un coordinat ne subissent, le plus souvent, pas de modifications considérables et qu'il ne se produit pas de couplage important entre les vibrations du coordinat et les autres vibrations du complexe. On peut donc considérer séparément les vibrations du groupe $Ni(CS_3)$. Les résultats concernant ce dernier sont rassemblés dans le tableau II.

Voici nos observations :

Pour les solides $K_2Ni(CS_3)_2$ et $[N(CH_3)_4]_2Ni(CS_3)_2$, la position des bandes caractéristiques du groupement $Ni(CS_3)$ est sensiblement identique à celle des bandes correspondantes du sel de tétraphénylarsonium. On relève en particulier un dédoublement important de ν_3 en ν_a et ν_b (1010 et 852, 1015 et 853 cm^{-1} respectivement pour les sels de potassium et de tétraméthylammonium. La bande caractéristique de ν_1, maintenant active en infrarouge est située près de ν_2 (vers 500 cm^{-1}). Les deux bandes caractéristiques du dédoublement de ν_4 et la bande caractéristique de la

vibration de valence ν (Ni—S) situées dans la même région (entre 300 et 400 cm^{-1}), ne peuvent être attribuées avec certitude.

Il est donc permis d'admettre que les deux sels : $K_2Ni(CS_3)_2$ et $[N(CH_3)_4]_2 Ni(CS_3)_2$ renferment le même anion complexe carré coplanaire que $[(C_6H_5)_4As]_2 [Ni(CS_3)_2]$.

Le solide $Ni(NH_3)_3CS_3$ présente les mêmes bandes, caractéristiques des vibrations du groupement $Ni(CS_3)$, que les trois composés ci-dessus. Notons que la bande située à 387 cm^{-1}, retrouvée aussi dans les trois autres solides considérés, ne devrait en aucun cas être attribuée à une vibration ν (Ni—N) comme cela a été suggéré à l'occasion d'une étude comparative des produits $Ni(NH_3)_3CS_3$ et $Zn(NH_3)_2CS_3$ [6].

TABLEAU III

Bandes caractéristiques du groupement $Ni—NH_3$

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	$Ni(NH_3)_3CS_3$	Attribution
3 330 F 3 180 e	3 310 m 3 236 f 3 160 e	ν (N—H)
1 601 m	1 602 m	δ_d (H—N—H)
1 175 F	1 250 e 1 225 m 1 175 e	δ_s (H—N—H)
681 F, l	640 m, l	r (NH_3)
336 F	335 m	ν (Ni—N)
220 F, l	220 m, l	δ (N—Ni—N)

Si le solide $Ni(NH_3)_3CS_3$ dont la composition et la pureté ont été vérifiées, renferme l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, il doit comporter le cation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Pour mettre en évidence ce dernier, nous avons enregistré le spectre de $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Les nombreuses études infrarouges de ce sel [7] ont permis d'attribuer les bandes observées sans ambiguïté (tableau III). Le groupe $Ni—NH_3$ appartient au groupe de symétrie C_{3v} de représentation irréductible $\Gamma = 3 A_1 + 3 E$. Les six bandes attendues sont les suivantes :

$\nu_1 (A_1) = \nu_s$ (N—H) vibration symétrique de valence de la liaison N—H;
$\nu_2 (A_1) = \delta_s$ (H—N—H) vibration symétrique de déformation de H—N—H;
$\nu_3 (A_1) = \nu$ (Ni—N) vibration de valence de la liaison Ni—N;
$\nu_4 (E) = \nu_d$ (N—H) vibration asymétrique de valence de N—H, doublement dégénérée;
$\nu_5 (E) = \delta_d$ (H—N—H) vibration asymétrique de déformation de H—N—H, doublement dégénérée;
$\nu_6 (E) = r$ (NH_3) balancement de NH_3, doublement dégénéré.

L'interaction des protons de l'ammoniac avec les autres molécules ou atomes voisins provoquent souvent des déplacements importants de certaines de ces bandes : abaissement de ν_d (N—H), ν_s (N—H) et r (NH_3),

augmentation de δ_s (H—N—H). Seules les vibrations entre les atomes plus lourds de nickel et d'azote, moins sensibles à l'environnement, permettent de distinguer les hexammines qui sont octaédriques des autres ammines. La bande caractéristique de la vibration δ (N—Ni—N) large et intense, observée à 220 cm^{-1} pour $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, est observée à la même longueur d'onde pour le sel $Ni(NH_3)_3CS_3$, également large et intense; la bande caractéristique de la vibration ν (Ni—N), située à 336 cm^{-1} dans le chlorure est confondue pour notre composé avec l'une des bandes caractéristiques du groupement $Ni(CS_3)$.

Toutes ces données sont donc compatibles avec l'existence du cation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ dans le solide $Ni(NH_3)_3CS_3$.

En conclusion, il semble que le spectre infrarouge de $Ni(NH_3)_3CS_3$ soit constitué de deux séries de bandes : les unes caractéristiques d'un anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, les autres devant normalement revenir au cation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) A. Mueller, B. Krebs et G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 349, 1967, p. 74; B. Krebs, A. Mueller et G. Gattow, *Z. Naturforsch.*, 20 B, 1965, p. 1017; E. Philippot, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 643; B. Krebs et G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 294; E. Philippot et O. Lindqvist, *Acta Crystallogr.*, B 26, 1970, p. 877.

(2) A. Fadini, A. Mueller et B. Krebs, *Z. Naturforsch.*, 20 A, 1965, p. 1241; A. Mueller, B. Krebs et G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 349, nos 1-2, 1966, p. 74; B. Krebs et A. Mueller, *Z. Naturforsch.*, 20 A, 1965, p. 1124.

(3) M. Robineau, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1972.

(4) J. S. Mc Kechnie, S. L. Miesel et I. C. Paul, *Chem. Commun.*, 1967, p. 152.

(5) J. P. Fackler et D. Coucouvanis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (17), 1966, p. 3913.

(6) B. Krebs et A. Mueller, *Z. Naturforsch.*, 20 A, 1965, p. 1664.

(7) I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 759 et 1707.

(8) J. H. Clark et C. S. Williams, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1425.

Laboratoire de Chimie II,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu*, Tour 54,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase cristalline*, $Li_4Te_2O_7$ *dans le système* Li_2O-TeO_2-TeO_3. Note (*) de MM. **Jacques Moret**, **Alain Norbert** et Mlle **Danielle Cachau-Herreillat**, présentée par M. Georges Champetier.

La dégradation thermique du tellurate Li_2TeO_4, en tellurite Li_2TeO_3, fait intervenir le composé intermédiaire $Li_4Te_2O_7$. Cette nouvelle phase cristalline, oxyde mixte de lithium et de tellure IV et VI cristallise dans le système triclinique. Ses conditions de préparation et de stabilité et ses caractéristiques cristallographiques ont été précisées.

Les phases cristallines Li_2TeO_3 et $Li_2Te_2O_5$ mises en évidence dans le système Li_2O-TeO_2 (1) ont été étudiées au point de vue de leur stabilité thermique en atmosphère neutre et oxydante.

Des deux phases considérées dans le binaire, seule Li_2TeO_3 est susceptible de s'oxyder à partir de 540°C, conduisant ainsi au tellurate correspondant Li_2TeO_4. L'étude de la dégradation thermique de ce dernier, conduite par analyse thermogravimétrique et diffractométrie des rayons X, montre que vers 700°C se produit un phénomène de frittage suivi, vers 730°C, d'une décomposition conduisant à un mélange de tellurite Li_2TeO_3 et d'une nouvelle phase cristalline. Une calcination à cette température pendant 5 h correspond à une perte de masse de 5 % environ. Un recuit à l'air vers 550°C poursuivi jusqu'à poids constant permet de revenir au stade tellurate et de vérifier ainsi que la variation de masse précédente n'était due qu'à un départ d'oxygène. D'autre part, une calcination à 750°C (jusqu'à poids constant) conduit au tellurite Li_2TeO_3.

Un enregistrement thermogravimétrique réalisé à l'air avec une vitesse de chauffe de 2°C/h présente vers 730° une inflexion marquée correspondant à une perte de 4 % environ de la masse initiale, soit sensiblement la moitié de la variation prévue pour une transformation complète du tellurate en tellurite. Quelles que soient les conditions expérimentales envisagées, nous n'avons cependant jamais pu faire apparaître, sur la courbe thermogravimétrique, un palier net au lieu du point d'inflexion.

En considérant, d'une part la situation de ce point d'inflexion à mi-réaction, d'autre part les récents résultats de Moret (2) démontrant l'existence d'oxydes mixtes mettant simultanément en jeu le tellure IV et le tellure VI (et plus particulièrement l'oxyde de formule Te_2O_5 ou TeO_2, TeO_3) nous avons envisagé pour cette nouvelle phase cristalline la formule suivante : $2\,Li_2O$, TeO_2, TeO_3 ou $Li_4Te_2O_7$.

La préparation d'échantillons microcristallins de cette phase selon la réaction

$$(1) \qquad 2\,Li_2TeO_4 \rightarrow Li_4Te_2O_7 + 1/2\,O_2\uparrow$$

nécessite de très longs recuits sous vide vers 580°C. La perte de masse, très supérieure à la valeur attendue pour la réaction (1), s'explique par

la sublimation, au fur et à mesure de sa formation, du tellurite Li_2TeO_3, selon la réaction

$$Li_4Te_2O_7 \rightarrow 2\,Li_2TeO_3\uparrow + 1/2\,O_2\uparrow.$$

Cette phase $Li_4Te_2O_7$ se présente sous forme d'une poudre blanche ou légèrement verdâtre, non hygroscopique et insensible à la carbonatation. Très faiblement soluble dans l'eau elle est très soluble dans les acides (HCl, H_2SO_4).

Un dosage manganimétrique par oxydation quantitative du tellure IV en tellure VI a permis de confirmer la valeur 1 du rapport TeO_2/TeO_3.

Enfin, bien que le processus de transformation du tellurate en tellurite puisse laisser présumer un domaine de stabilité très étroit, une étude par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle montre que la phase $Li_4Te_2O_7$, difficile à obtenir pure, est ensuite très lente à se transformer. En atmosphère normale, son oxydation en tellurate, vers 550-600°C et sa dégradation en tellurite vers 750°C sont particulièrement longues. Enfin, sa fusion semblerait intervenir vers 880 à 900°C.

De plus, il est à noter que cet oxyde mixte de lithium, tellure IV et tellure VI n'a pu être obtenu par oxydation ménagée du tellurite Li_2TeO_3.

Des monocristaux de cette phase mixte ont pu être obtenus par fusion rapide, vers 850-900°C, puis trempe, de mélanges de tellurite et de tellurate dans le rapport $Li_2TeO_3/Li_2TeO_4 = 1$.

L'analyse radiocristallographique de l'un d'entre eux au rétigraphe de Rimsky montre que la symétrie de la maille est triclinique. Les paramètres cristallins obtenus après affinement sur les données du diagramme de Debye-Scherrer sont les suivants :

$$a = 5,186 \pm 0,001\ \text{Å},\quad b = 7,766 \pm 0,001\ \text{Å},\quad c = 5,122 \pm 0,001\ \text{Å},$$
$$\alpha = 101,95 \pm 0,01^\circ,\quad \beta = 101,88 \pm 0,02^\circ,\quad \gamma = 107,605 \pm 0,01^\circ,$$
$$V = 184,24 \pm 0,05\ \text{Å}^3.$$

La masse volumique expérimentale ($\rho_{exp} = 3,66\ \text{g/cm}^3$) implique un seul motif par maille, ce qui conduit à un bon accord avec la valeur calculée ($\rho_{calc} = 3,56\ \text{g/cm}^3$).

Cet ensemble de résultats : modes de préparation, dosage par oxydo-réduction, accord entre valeurs mesurée et calculée de la masse volumique confirme bien la stœchiométrie proposée pour ce premier oxyde mixte de lithium, tellure IV et VI soit 2 Li_2O, TeO_2, TeO_3 ou $Li_4Te_2O_7$.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. Moret, D. Cachau-Herreillat, A. Norbert et M. Maurin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1870.

(2) J. Moret et M. Maurin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 708; O. Lindqvsit et J. Moret, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 829.

Laboratoire Chimie minérale C,
E. R. A. n° 314 :
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier-Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* YF_3-TlF. Note (*) de MM. **Jean Chassaing** et **Daniel Bizot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système YF_3-TlF est étudié par diffraction X, après réaction dans l'état solide, et par analyse thermique différentielle. On met en évidence trois phases : Tl_3YF_6 et TlY_2F_7, toutes deux dimorphes, qui donnent des réactions péritectiques à 355 et 925°C respectivement, et TlY_3F_{10} qui se décompose dans l'état solide à 825°C.

L'étude par voie solide du système YF_3-TlF a été effectuée en tubes scellés de nickel à partir des mélanges des deux fluorures broyés en boîte à gants. YF_3 est préparé par action du mélange gazeux HF + H_2 à 800°C pendant 6 h sur Y_2O_3. Trois phases sont identifiées, correspondant respectivement aux rapports molaires TlF/YF_3 = 3, 1/2 et 1/3.

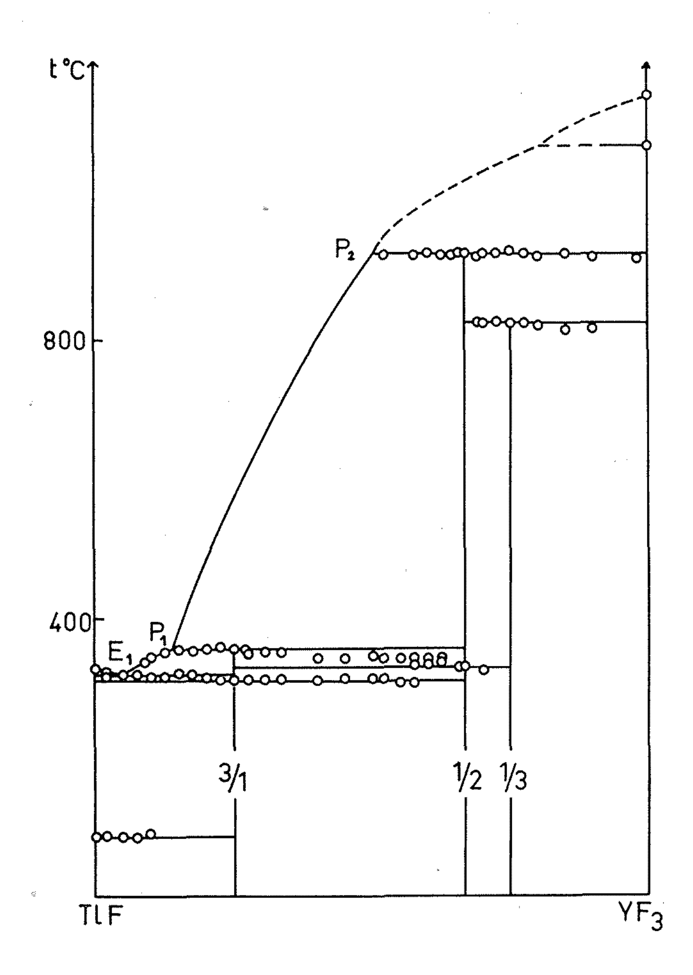
— La phase Tl_3YF_6 est obtenue facilement après 24 h de chauffe à 330°C. L'analyse thermique différentielle révèle une transformation polymorphique réversible à 310° ∓ 2°C; le spectre de poudre obtenu est toujours celui de la forme α « basse température », malgré des trempes énergiques. Ce spectre apparaît bien plus compliqué que celui de Rb_3YF_6, pour laquelle A. Védrine [1] n'avait pas retrouvé la symétrie quadratique annoncée par H. Bode et E. Voss [2].

Tableau 1

Moles YF_3 %	t (°C)	
0	327	Fusion de TlF
5	315 ∓ 3	Eutectique E_1
12	355	Péritectique P_1
25	355 ∓ 5	Décomposition de Tl_3YF_6
~52	925	Péritectique P_2
66,6	925 ∓ 5	Décomposition de TlY_2F_7
75	825 ∓ 5	» TlY_3F_{10}
100	1155 ∓ 5	Fusion de YF_3

La chambre de diffraction X « haute température » nous a permis de caractériser la variété β malgré le faible écart de température entre la transformation : 310°C, et la décomposition : 355°C. Tl_3YF_6 β n'est pas isotype des composés $Tl_3Me_{III}F_6$ [Me_{III} = Sc [3], In [4], Tl [5]], cubiques type $(NH_4)_3FeF_6$ [6]; en outre cette phase se décompose par péritexie à 355 ∓ 5°C, ce qui est très rare pour les composés $M_3Me_{III}F_6$, généralement congruents.

— La phase TlY_2F_7 est très difficile à obtenir pure; nous l'avons préparée par recuit du mélange $YF_3 + 2\,TlF$ pendant 8 jours à 630°C. La sublimation est déjà importante à cette température, bien que la décomposition péritectique n'ait lieu qu'à 925° ∓ 5°C. TlY_2F_7 présente une transformation



polymorphique réversible, avec très faible effet thermique, à 330 ∓ 5°C; les spectres de diffraction X, obtenus après trempe, ou à la chambre « haute température » à 360°C, ne présentent pas de différences remarquables avec celui de la forme α « basse température ».

— La phase TlY_3F_{10} se forme très facilement par recuit du mélange $3\,YF_3 + TlF$ pendant 24 h à 630°C. Son spectre Debye-Scherrer présente des analogies avec ceux des composés MIn_3F_{10} (M = Rb, Cs, Tl) ([4]). Elle se décompose dans l'état solide à 825 ± 5°C en donnant YTl_2F_7 et YF_3; une trempe effectuée dans l'azote liquide, à partir de TlY_3F_{10} chauffé à 900°C, le vérifie.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide a été établi par analyse thermique différentielle effectuée sous argon sec et désoxygéné, pour des échauffements de 150 et 300°C/h. Nous avons utilisé des creusets de platine au dessous de 500°C, et des creusets de nickel, spéciaux, au-dessus; la perte par sublimation — jusqu'à 20 % du poids du mélange mis en jeu — rendait en effet impossible l'exploitation des courbes d'analyse thermique. Nous avons ainsi obtenu la plupart des solidus, mais n'avons pu avoir de points sur le liquidus au-delà de 10 moles YF_3 %. Le point P_2 a été déterminé en planimètrant le pic de décomposition de TlY_2F_7. Le tableau I rassemble les principales données du diagramme.

Tableau II

d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀	d (Å)	I/I₀
				Tl_3YF_6 α					
6,66....	7	3,561...	4	2,998...	4	2,558...	3	2,109...	11
6,28....	3	3,442...	7	2,963...	13	2,512...	4	2,097...	5
4,89....	2	3,404...	8	2,790...	6	2,445...	5	2,034...	3
4,21....	3	3,353...	55	2,697...	8	2,373...	28	1,954...	21
3,896...	2	3,256...	31	2,691...	8	2,346...	6	1,941...	9
3,780...	11	3,153...	100	2,627...	6	2,234...	4	1,922...	12
				Tl_3YF_6 β					
6,81....	11	3,403...	73	2,724...	16	2,317...	14	1,975...	14
6,41....	7	3,299...	18	2,656...	16	2,171...	11	1,967...	16
3,95....	9	3,283...	16	2,556...	16	2,163...	11	1,950...	36
3,808...	18	3,210...	91	2,492...	9	2,132...	20	1,903...	40
3,613...	9	3,166...	100	2,443...	38	2,019...	9	1,804...	29
3,479...	12	3,043...	18	2,367...	30	1,982...	11	1,786...	14
				TlY_2F_7 α					
6,74...	4	3,555...	3	2,863...	2	2,374...	5	2,206...	10
6,50....	3	3,437...	100	2,742...	10	2,293...	5	2,155...	12
5,85....	2	3,391...	12	2,586...	3	2,287...	4	2,147...	11
5,45....	2	3,368...	16	2,575...	3	2,261...	9	2,119...	18
4,69....	2	3,268...	52	2,544...	3	2,248...	7	2,104...	13
3,905...	41	3,247...	52	2,530...	5	2,241...	7	2,028...	5
3,880...	25	3,003...	5	2,377...	5	2,226...	4	1,998...	33
				TlY_3F_{10}					
6,29....	5	3,348...	45	2,496...	12	2,094...	2	1,749...	40
4,87....	12	3,143...	100	2,437...	5	2,052...	37	1,716...	19
4,10....	6	2,780...	18	2,371...	4	1,961...	5	1,686...	6
3,767...	2	2,685...	2	2,303...	4	1,891...	30	1,675...	5
3,555...	10	2,637...	6	2,235...	8	1,777...	2	1,653...	5
3,434...	49	2,595...	14	2,140...	14	1,761...	10	1,586...	3

La transformation polymorphique YF_3 orthorhombique ⇄ YF_3 hexagonal présente un effet thermique assez important, comme l'avaient déjà noté R. E. Thoma et coll. ([7]), qui, travaillant sur des courbes de refroidissement, annonçaient 1052°C comme température de transformation.

La valeur, bien reproductible, que nous indiquons : 1080 ∓ 5°C, est sensiblement supérieure, ce qui peut s'expliquer par le fait que nous l'avons obtenue à l'échauffement (5° par minute). La température de fusion de YF_3 : 1155 ∓ 5°C, est en bon accord avec celle donnée par Spedding : 1152°C ([8]).

Hormis la phase Tl_3YF_6, ce système ne présente pas d'analogies avec les systèmes ScF_3-TlF ([3]), et TlF_3-TlF ([5]), bien que le rayon ionique de Tl^{3+} soit très proche de celui de Y^{3+}. Il en présente peu avec le système InF_3-TlF ([4]), mais davantage avec YF_3-KF ([9]), dans lequel on retrouve les phases K_3YF_6, KY_2F_7 et KY_3F_{10}.

Le tableau II rassemble les distances interréticulaires des phases obtenues.

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) A. Védrine, *Thèse 3e cycle*, Clermont-Ferrand, 1969.
([2]) H. Bode et E. Voss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.
([3]) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 265.
([4]) J. Grannec, J.-C. Champarnaud-Mesjard, J.-P. Costy, J.-C. Cousseins et B. Gaudreau, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 569.
([5]) J. Grannec et J. Portier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 942.
([6]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2738.
([7]) R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley, L. A. Harris et H. A. Yakel, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1096.
([8]) F. H. Spedding, *Semi-annual Summary Research Report on Chemistry for January-June* 1957, Iowa State College Report, ISC-902, 1957, p. 20.
([9]) L. R. Batsanova, *Russian Chem. Rev.*, 40, (6), 1971, p. 473.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de chlorures allyliques à partir d'alcools allyliques sans transposition.* Note (*) de MM. **Yves Bensimon** et **Eugène Ucciani**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation des chlorures allyliques $RCH=C(R')CH_2Cl$ à partir des alcools allyliques $RCH=C(R')CH_2OH$ est décrite. Les réactifs employés sont le *p*-toluène sulfochlorure et la pyridine. En opérant à 80° le rendement en chlorure non transposé est supérieur à 80 %. Tout porte à croire que la réaction procède en trois étapes : transformation de l'alcool en tosylate, déplacement du groupement libérable par la pyridine, attaque du dérivé quaternaire par l'ion chlorure.

Dans le cadre des recherches que nous avons entreprises sur la synthèse de nouveaux acides gras ramifiés [(1), (2)], il a été nécessaire de mettre au point la conversion d'alcools allyliques primaires en chlorures non transposés à l'échelle préparative :

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-CH_2OH \rightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-CH_2Cl$$

On sait, grâce aux nombreux travaux consacrés à ce sujet, qu'il est malaisé d'éviter les transpositions lors du passage d'un dérivé allylique à un autre [(3), (4), (5)]. La conservation de la structure et de la géométrie est pourtant le plus souvent souhaitable. Trois solutions ont été proposées récemment [(6), (7), (8)] décrivant la conversion d'alcools allyliques β-ramifiés en halogénures non transposés. Simultanément nous sommes parvenus à préparer plus simplement les chlorures **2** *a*, **2** *b* et **2** *c*, à partir des alcools allyliques α-ramifiés **1** *a*, **1** *b*, **1** *c*, avec un rendement élevé, en utilisant le chlorure de tosyle (*p*-toluènesulfochlorure) et la pyridine, dans des conditions légèrement différentes de celles de la préparation des tosylates :

$$\underset{\mathbf{1}}{RCH=C(R')CH_2OH} \xrightarrow[80°,\ 2\ h]{TsCl,\ Py} \underset{\mathbf{2}}{RCH=C(R')CH_2Cl} \quad (80\text{-}90\ \%)$$

1 *a*, **2** *a* : $R = n\text{-}C_4H_9$, $R' = n\text{-}C_3H_7$;
1 *b*, **2** *b* : $R = n\text{-}C_6H_{13}$, $R' = n\text{-}C_5H_{11}$;
1 *c*, **2** *c* : $R = n\text{-}C_8H_{17}$, $R' = n\text{-}C_7H_{15}$.

Les alcools **1** *a*, **1** *b*, **1** *c* proviennent de la réduction par $NaBH_4$ dans l'éthanol des acroléines-2.3 disubstituées correspondantes (1). Celles-ci sont préparées par condensation du *n*-pentanal, du *n*-heptanal et du *n*-nonanal par une résine anionique (1).

Chaque alcool est mis en solution dans de la pyridine (1,1 mole par mole d'alcool), puis porté à 80°. Le chlorure de tosyle (1,1 mole) est ensuite ajouté par petites fractions sous vive agitation pendant 2 h. Après refroidissement la suspension est filtrée, la solution est traitée par HCl N en excès puis extraite au pentane. Les rendements de conversion sont pour **1** *a* 84 %, pour **1** *b* 85 %, pour **1** *c* 93 %. Les chlorures très purs sont obtenus, pratiquement, sans pertes, par élution rapide sur alumine standardisée (hexane 9-éther 1 en vol.).

Les spectres de RMN confirment la structure allylique non transposée (60 MHz, CCl_4, tétraméthylsilane) : singulet (2 H), $\delta = 4{,}00.10^{-6}$; triplet (1 H), $\delta = 5{,}50.10^{-6}$; J = 7,0 Hz.

La spécificité de cette réaction (formation exclusive de chlorure) et sa sélectivité (absence de chlorure transposé) ne s'expliquent qu'à condition d'admettre que l'alcool est d'abord converti en tosylate, et que celui-ci est ensuite déplacé selon un mécanisme bimoléculaire. Nous avons tenté de vérifier ces deux hypothèses en procédant à quelques essais complémentaires.

Les conditions que nous avons adoptées sont proches de celles de la préparation des tosylates, seule la température est différente (80° au lieu de 0-20°). On peut donc postuler que le tosylate est un composé intermédiaire dans la réaction, et qu'il réagit avec le chlorhydrate de pyridine dès qu'il apparaît, du fait de sa structure allylique :

$$RCH{=}C(R')CH_2OH + TsCl + Py \rightarrow RCH{=}C(R')CH_2OTs + PyH^+Cl^-,$$
$$RCH{=}C(R')CH_2OTs + PyH^+Cl^- \rightarrow RCH{=}C(R')CH_2Cl + PyH^+TsO^-.$$

Les conditions paraissent favorables : nature du solvant, faible concentration du tosylate, température. L'ion Cl^- du chlorhydrate de pyridine est d'ailleurs capable de déplacer le groupement tosyle; nous l'avons vérifié en effectuant la même réaction mais avec un tosylate saturé :

$$C_6H_{13}CH_2\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C_5H_{11}}{C}HCH_2OTs + PyH^+Cl^- \rightarrow C_6H_{13}CH_2\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C_5H_{11}}{C}HCH_2Cl + PyH^+TsO^-.$$

La conversion tosylate-chlorure est totale en 2 h.

Il restait à mettre en évidence le tosylate allylique. Nous avons pensé y parvenir en effectuant la réaction à 0°. En opérant ainsi on constate que le principal produit de la réaction n'est pas le tosylate mais un composé fortement tensioactif, très probablement un sel de N-allylpyridinium :

$$\left[RCH{=}C(R')CH_2N\langle\text{pyridinium}\rangle\right]^+ TsO^-.$$

Ce composé ne peut résulter que du déplacement par la pyridine du tosylate, et non du chlorure, car s'il en était ainsi on ne pourrait obtenir celui-ci à chaud, comme c'est le cas.

En conclusion, il semble que la formation intermédiaire du tosylate puisse être admise. Il serait transformé en sel par quaternisation de la pyridine. A froid la réaction s'arrêterait à ce stade. A chaud le groupement libérable pyridinium serait déplacé par l'ion Cl^- pour donner le chlorure allylique. Ce processus réactionnel est probable mais demande à être

vérifié à chaque étape, car il est difficile de concevoir que trois réactions consécutives intéressant la même structure allylique puissent se dérouler sans transpositions.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) Y. Bensimon, *Thèse de spécialité (Chimie appliquée)*, Marseille, juin 1971.
(2) E. Ucciani et Y. Bensimon, *Lipids*, 1973 (sous presse).
(3) P. B. D. de la Mare, *Molecular rearrangements*, Mayo Éd., I, Interscience Publishers Inc., New York, 1963, p. 27.
(4) R. H. de Wolfe et W. G. Young, *The Chemistry of alkenes*, Pataï Éd., Interscience Publishers Inc., New York, 1964, p. 681.
(5) J. March, *Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms and structure*, Mc Graw Hill, New York, 1968, p. 270.
(6) G. Stork, P. A. Grieco et M. Gregson, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 1393.
(7) E. H. Axelrod, G. M. Milne et E. E. Van Tamelen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2141.
(8) E. W. Collington et A. I. Meyers, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3044.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Département de Chimie organique,
Université de Provence,
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Moments dipolaires et analyse conformationnelle de β-dicétones α-chlorées.* Note (*) de MM. **Louis Cazaux**, **Gérard Chassaing** et **Jean Raynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Par comparaison des moments dipolaires calculés et expérimentaux nous montrons que les β-dicétones $CH_3—CO—CHCl—CO—C(CH_3)_3$ (très peu énolisée) et $CH_3—CO—CCl_2—CO—CH_3$ possèdent plusieurs conformères en équilibre; dans $(CH_3)_3C—CO—CHCl—CO—C(CH_3)_3$, de taux d'énol nul, l'isomère dont les carbonyles éclipsent les liaisons $C_\alpha—Cl$ et $C_\alpha—C_\beta$ est très nettement prédominant. Le moment de $CH_3—CO—CHCl—CO—CH_3$ confirme l'existence d'un fort pourcentage de forme cétoénolique chélatée par le carbonyle.

L'étude de l'isomérie de rotation d'α-chlorocétones par analyse de leur moment dipolaire a donné lieu à divers travaux [(1), (2), (3)]. Nous envisageons ici le cas des β-dicétones α-chlorées suivantes :

1 : chloro-3 diméthyl-5.5 hexanedione-2.4 (2,91 D);

2 : chloro-4 tétraméthyl-2.2.6.6 heptanedione-3.5 (4,30 D) (4);

3 : dichloro-3.3 pentanedione-2.4 (2,73 D);

4 : chloro-3 pentanedione-2.4 (1,34 D).

Les moments dipolaires expérimentaux, mesurés dans le benzène à 25°C, sont indiqués entre parenthèses.

Les taux d'énol respectifs des composés **1**, **2** et **4** étant évalués par les méthodes ultraviolette et RMN (5) à environ 5, 0 et 95 %, l'analyse conformationnelle des deux premiers porte donc en fait sur leur forme dicétonique et celle de **4** sur sa forme cétoénolique.

Ainsi, pour les dicétones **1**, **2** et **3**, le moment dipolaire des divers conformères est fonction de l'orientation des deux carbonyles définie par les angles φ_1 et φ_2 de leur projection dans le plan π (Cl, C_α, H *ou* Cl) avec la bissectrice de l'angle formé par les trois atomes ci-dessus (*fig.* 1). Pour le calculer, nous sommes ramenés à composer les quatre moments partiels $\mu_{C-Cl} = 2{,}25$ D, $\mu_{C-H} = 0{,}29$ et deux fois $\mu_{R-C-R} = 2{,}8$ D (6) déterminés selon (7) en supposant toutefois que, par rapport aux cétones chlorées, l'introduction d'un second carbonyle apporte peu de modifications. De plus, nous négligeons les interactions électrostatiques entre liaisons voisines; mais pour la dichloro-3.3 pentanedione-2.4 **3** nous considérons que le moment de chacune des liaisons C—Cl géminées vaut 0,75 fois le moment de la même liaison isolée (8). Le moment résultant est donné par la formule

$$\mu = \left(\sum_i \mu_i^2 + 2 \sum_{i<j} \mu_i \mu_j \cos \chi_{ij} \right)^{1/2}.$$

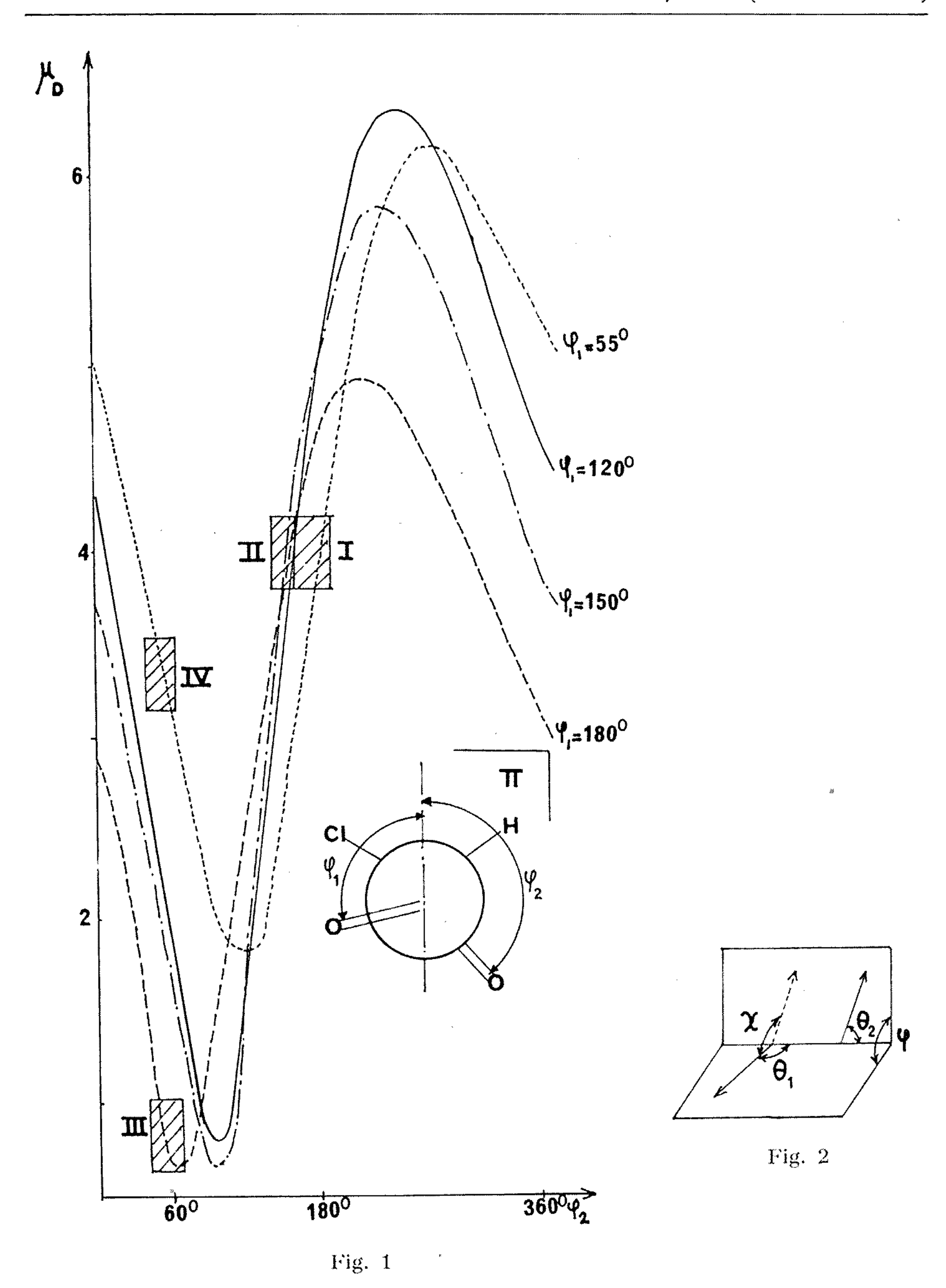


Fig. 1

Fig. 2

Les six angles χ_{ij} entre les quatre vecteurs se déduisent de leurs angles dièdres φ_{ij} dans le plan π de projection par la relation générale :

$$\cos\chi_{ij} = \cos\varphi_{ij}\,(1 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2 + \alpha_1^2\,\alpha_2^2)^{1/2} + \alpha_1\,\alpha_2,$$

avec

$$\alpha_1 = \cos\theta_1 \qquad \text{et} \qquad \alpha_2 = \cos\theta_2 \quad \text{(cf. } \textit{fig } 2\text{).}$$

Pour chaque conformation (φ_1, φ_2) les calculs du moment dipolaire résultant et des cos χ sont programmés sur ordinateur « Olivetti » P 102 ([9]). Nous reproduisons (*fig.* 1) quelques courbes $\mu = f(\varphi_2)$, à φ_1 constant, caractéristiques des dicétones **1** et **2**. Les zones hachurées correspondent aux quatre conformations retenues.

Discussion. — Nous admettons, comme pour les α-chlorocétones ([3]), qu'en l'absence d'une forte interaction stérique un groupe carbonyle et une laison du C_α sont syn-périplanaires dans les conformations privilégiées et s'écartent peu de ces positions par libration. Les quatre conformères ainsi définis sont schématisés ci-dessous :

I (55°, 180°)	II (150°, 150°)	III (180°, 55°)	IV (55°, 55°)
μ_D = 4,0	μ_D = 4,3	μ_D = 1,0	μ_D = 3,4

Une exception est cependant à envisager dans II en raison de la répulsion s'exerçant entre les deux carbonyles.

Dicétone **2** (R = R' = *t* Bu). — Le moment dipolaire expérimental (4,3 D) est en accord avec les conformations I et (ou) II. Nous éliminons d'autre part III et IV à cause de l'interaction répulsive *t* Bu ... Cl ([10]) qui ne peut pas être compensée, comme dans I, par déflexion d'angle dièdre du côté de la liaison C—H : la faible valeur du moment calculé et, par suite, le poids négligeable de la conformation III appuient cette interprétation. Pour la même raison (les deux carbonyles ne peuvent se trouver vis-à-vis) le conformère II est également peu probable. La dicétone **2** existe donc préférentiellement sous la conformation I, une légère modification d'angle dièdre élevant son moment dipolaire à la valeur expérimentale (*voir* le graphe).

Dicétone **1** (R = Me, R' = *t* Bu). — La diminution importante du moment expérimental (2,9 D) ne peut s'expliquer par la seule présence de quelques pourcents de forme cétoénolique dont le moment doit être voisin de celui de la dicétone **4**. La conformation III est donc nécessairement en équilibre avec I et (ou) II et (ou) IV : cette situation devient, dans ce cas, possible parce que l'interaction Me ... Cl est attractive ([11]).

Dicétone dichlorée **3** (R = R' = Me). — Le moment expérimental (2,73 D) s'insère entre les moments calculés pour, d'une part, IV (3,5 D) et,

d'autre part, II (2,3 D) et I devenu identique à III (2,0 D). Ici encore un équilibre conformationnel doit être envisagé.

Dicétone **4**. — Un moment de 1,34 D est compatible avec la valeur estimée (1,4 D) pour la forme cétoénolique chélatée par le carbonyle.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) S. Mizuchima, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, I. Ichishima, K. Kuratani, I. Nakagawa et N. Shido, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 815.

(2) M. J. Aroney, R. J. W. Lefevre et A. N. Singh, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 564.

(3) A. Caristan, H. Bodot et P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2589.

(4) Valeur voisine de celles déterminées, également à 25°C, par H. Lumbroso : 4,41 D dans le benzène et 4,17 D dans le cyclohexane.

(5) L. Cazaux, G. Chassaing et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(6) Les moments dipolaires des groupes Me—C=O et *t*Bu—C=O sont identiques.

(7) A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1009.

(8) V. Cantacuzène, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 186.

(9) La partie programmation de ce travail est dûe à M. Perry.

(10) G. M. Whitesides, J. P. Sevenair et R. W. Goetz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1135.

(11) Y. Morino et K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 175.

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31077 Toulouse-Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de dérivés de la diphényl-1.3 propanedione-1.3. Préparation de cyclopropanediols-1.2.* Note (*) de M. **Joseph Armand**, Mme **Line Boulares** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Poursuivant nos études sur la réduction électrochimique de cétones en milieu hydro-organique [(1), (2), (3)], nous présentons les résultats obtenus avec les β-dicétones (II), (III), (IV), (V) :

$C_6H_5COCHCOC_6H_5$ (avec R sur CH)	$C_6H_5COC(CH_3)COC_6H_5$ (avec R sur C)	$C_6H_5COC(CH_3)_2COC_6H_5$
(I) R=H	(III) R=H	(V)
(II) R=Cl	(IV) R=Cl	

A. *Diméthyl-2.2 diphényl-1.3 propanedione-1.3* (V) *et diphényl-1.3 méthyl-2 propanedione-1.3* (III). — 1° Dans sa zone de stabilité (pH 1-10) (V) présente une vague cathodique d'environ 2 $\mathcal{F}$ (référence benzile à pH 1 : 2 $\mathcal{F}$), déformée à pH > 4,5, de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau). Les électrolyses en solution diluée ($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %) consomment environ deux électrons par molécule aussi bien à pH 3,7 (E = — 1,25 V) qu'à pH 7,15 (E = — 1,50 V); les solutions électrolysées présentent une vague anodique d'environ 2 $\mathcal{F}$ ($E_{1/2}$ = — 0,14 V à pH 7). Une électrolyse préparative [600 mg de (V) dans 200 ml de solution à pH 3,7; CH_3OH 50 %; E = — 1,25 V] consomme environ deux électrons par molécule; la solution est filtrée, diluée avec 200 ml d'eau et extraite à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée laisse un solide qui est lavé à l'hexane. On recueille ainsi 200 mg (Rdt 33 %) d'un solide blanc (F 132°) : le *cis*-diméthyl-3.3 diphényl-1.2 cyclopropanediol-1.2 (VI).

$$C_6H_5COC(CH_3)_2COC_6H_5 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons$$

(VI)

L'analyse de (VI) correspond à la formule brute $C_{17}H_{18}O_2$; son spectre de RMN ($CDCl_3$) présente un singulet de 10 protons attribué aux protons benzéniques ($\delta = 7,25.10^{-6}$), deux singulets de trois protons attribués aux deux groupes méthyle non équivalents (δ = 1,07 et $1,37.10^{-6}$) et un singulet de deux protons ($\delta = 3,27.10^{-6}$) disparaissant par addition

de D_2O, attribué aux protons OH. Son spectre ultraviolet dans CH_3OH montre la disparition de la conjugaison C_6H_5CO. Laissé à l'air plusieurs jours en solution chloroformique (VI) se réoxyde intégralement en (V). A pH 7 (VI) présente la même vague anodique de 2 $\mathcal{F}$ que celle observée lors des électrolyses en solution diluée. Notre attribution s'appuie également sur les résultats publiés récemment par Reusch et Priddy ([4]) : par réduction (Li + NH_3) d'une β-dicétone cyclique ils ont isolé un cyclopropanediol-1.2 aisément réoxydable en β-dicétone.

TABLEAU

Potentiels de demi-vague des composés (III) *et* (V)
($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %)

pH....	1,2	2,6	4,1	5,4	7,0	8,2	9,5
(III).......	—0,88	—0,98	—1,05	—1,13	—1,20	—1,29	—1,45
(V)........	—0,95	—1,08	—1,20	—1,31	—1,39	—1,44	—1,51

2° Entre pH 1 et 10 (III) présente une vague de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau). Une électrolyse en solution diluée à pH 3,72 ($c = 2.10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %; E = — 1,25 V) consomme environ deux électrons par molécule; la solution électrolysée présente une vague anodique d'environ 2 $\mathcal{F}$ ($E_{1/2}$ = 0,00 V à pH 3,7 ; $E_{1/2}$ = — 0,27 V à pH 7). Une électrolyse préparative a été réalisée à pH 3,7 [1 g de (III) dans 200 ml de solution; CH_3OH 50 %; E = — 1,25 V]; à la fin de l'électrolyse, après passage d'environ deux électrons par molécule, la solution est filtrée sous argon, diluée avec 200 ml d'eau dégazée à l'argon et extraite à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée fournit un produit qui après lavage à CCl_4 laisse 450 mg d'un solide blanc (Rdt 45 %; F 122°, déc.) : il s'agit de l'un des isomères (un des deux méso ou le *d*, *l*) du diphényl-1.3 méthyl-2 cyclopropanediol-1.2 (VII); nous tentons actuellement de déterminer la configuration de cet isomère.

$$C_6H_5COCH(CH_3)COC_6H_5 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons$$ (VII)

H
CH_3

L'analyse est en accord avec la formule $C_{16}H_{16}O_2$. Le spectre RMN dans $CDCl_3$ présente un singulet de 10 protons ($\delta = 7,1.10^{-6}$) attribué aux protons benzéniques, un singulet de deux protons ($\delta = 3,17.10^{-6}$) disparaissant par addition de D_2O, attribué aux protons OH; un quadruplet de un proton (centré à $2,03.10^{-6}$) et un doublet de trois protons (centré à $1,26.10^{-6}$) forment un système AB_3 (J_{AB} = 6,5 c/s) attribué à

l'enchaînement CH_3CH. Le spectre ultraviolet montre la disparition de l'enchaînement C_6H_5CO. En solution chloroformique à l'air, (VII) s'oxyde en (III) en quelques heures; (VII) présente une vague anodique identique à celle observée à la fin des électrolyses en solution diluée de (III).

Il est à noter que (VII) est à notre connaissance le premier cyclopropanediol obtenu par réduction d'une β-dicétone énolisable. Ceci montre que l'entité réduite est la forme β-dicétone et non la forme énol : en effet dans le cas de (I) où l'entité réduite est la forme énol, la réduction électrochimique conduit à un pinacol ([5]).

En conclusion, les résultats obtenus avec les dérivés (III) et (V) montrent qu'en milieu hydro-organique les composés $R_1COC(R_3)(R_4)COR_2$, lorsque l'entité réduite est le tautomère β-dicétone, sont susceptibles d'engendrer par un processus biélectronique des cyclopropanediols-1.2; la facilité de préparation de (VI) et (VII) permet de penser que la réduction électrochimique en milieu hydro-organique constitue une voie d'accès intéressante de ce type de composés.

B. *Chloro-2 diphényl-1.3 propanedione-1.3* (II) *et chloro-2 méthyl-2 diphényl-1.3 propanedione-1.3* (IV). — La réduction électrochimique des cétones α-substituées RCOCHXR′ en milieu hydro-organique correspond fréquemment à l'hydrogénolyse de la liaison C—X [([6]), ([7]), ([8])]. Dans ce cas on observe une première vague de 2 $\mathcal{F}$ suivie de celle de la cétone $RCOCH_2R'$ mais de hauteur souvent inférieure à celle de la cétone polarographiée dans les mêmes conditions. Il a été supposé ([7]) que le produit primaire de réduction est l'ion énolate, la hauteur de la deuxième vague dépendant de la constante de vitesse k :

$$\mathrm{RCOCHXR'} + 2e^- \longrightarrow X^- + \mathrm{RC}(\overset{\ominus}{O}){=}\mathrm{CHR'} \left(\xrightarrow[H^+]{k} \mathrm{RCOCH_2R'}\right) \quad (B.1)$$

Dans le but de justifier cette hypothèse nous avons étudié le comportement polarographique de (II) et (IV) : nous pouvions en effet escompter voir le polarogramme de l'énol intermédiaire. Il est bien connu que (I) prédomine en solution sous forme énol (I-E); les polarogrammes de (I) sont ceux de $C_6H_5C(OH) = CHCOC_6H_5$: ils sont caractérisés entre autre par la présence d'une vague entre pH 1 et 4 et de deux vagues de hauteur voisine entre pH 4 et 6 ([5]).

a. Selon le schéma (B.1) le produit primaire de réduction de (II) en milieu acide devrait être (I-E) : les polarogrammes de (II) devraient présenter une vague de 2 $\mathcal{F}$ suivie de celles de (I-E). En milieu eau-méthanol 50-50 (II) (qui prédomine sous forme dicétone comme le montre son spectre ultraviolet) présente une première vague de 2 $\mathcal{F}$, un peu déformée, de $E_{1/2}$ invariant avec le pH ($E_{1/2}$ = — 0,08 V) ; cette vague est suivie

de celles de (I-E) de hauteur inférieure d'environ 20 % à celles de (I-E) polarographié dans les mêmes conditions. Une électrolyse en solution diluée au niveau du premier palier ($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %; pH 1,5; E = — 0,8 V) fournit environ 80 % de (I) identifié par spectroscopie ultraviolette et par polarographie (de ce fait une réaction ou une réduction parasite peut être envisagée comme responsable de la différence des hauteurs de vague signalée plus haut).

La présence des vagues de (I-E) sur les polarogrammes de (II) est bien en accord avec le schéma (B.1) mais n'est pas suffisante pour justifier ce schéma puisque (I-E) est la forme sous laquelle prédomine (I) en solution.

b. Par contre l'étude polarographique de (IV) pouvait être plus probante puisque le polarogramme de (III) est celui de la forme dicétone (*cf.* A.2). Entre pH 1 et 6 (IV) présente un polarogramme analogue à celui de (II) : on observe une première vague de 2 $\mathcal{F}$, légèrement déformée, de $E_{1/2}$ invariant avec le pH ($E_{1/2}$ = — 0,14 V) suivie d'une deuxième vague de 1 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ plus négatif d'environ 0,1 V que celui de la deuxième vague de (II); entre pH 4 et 6 on observe une troisième vague d'environ 1 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ voisin de celui de la troisième vague de (II). Les $E_{1/2}$ de la vague de la dicétone (III) sont suffisamment différents de ceux de la deuxième vague de (IV) pour que l'on puisse affirmer que la vague de (III) n'est pas présente sur le polarogramme de (IV). Une électrolyse de (IV) en solution diluée ($c = 10^{-3}$ M; pH 1,5; CH_3OH 50 %; E = — 0,8 V) fournit environ 95 % de (III) comme le montrent la spectroscopie ultraviolette et la polarographie. L'ensemble de ces résultats permet d'attribuer les deuxième et troisième vagues des polarogrammes de (IV) à l'énol $C_6H_5C(OH) = C(CH_3)COC_6H_5$.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence par polarographie l'énol intermédiaire obtenu par réduction de (IV); cet énol se transpose ensuite en dicétone (III). Nous fournissons ainsi un fait expérimental appuyant le mécanisme (B.1).

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. Armand, L. Boulares, J. Pinson et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1918.
(2) J. Armand, L. Boulares et J. Pinson, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 120.
(3) J. Armand, L. Boulares et P. Souchay, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 100.
(4) W. Reusch et D. B. Priddy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3677.
(5) D. H. Evans et E. C. Woodbury, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2158.
(6) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1927.
(7) P. Zuman et V. Horak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 176.
(8) J. M. Saveant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 493.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autocondensation de cyclohexanones β et γ-substituées catalysée par le sodium métallique*. Note (*) de M. **Patrick Rollin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'autocondensation des cyclohexanones β et γ-substituées est sensible à l'influence stérique des substituants introduits. Cette influence se fait sentir surtout au niveau du deuxième stade de la condensation qui conduit à des composés tétracycliques et elle est nettement plus marquée pour les cyclohexanones β-substituées que pour les cyclohexanones γ-substituées.

Dans le cadre d'une étude générale de l'autocondensation des cyclanones sous l'action catalytique du sodium métallique (1), le cas des cyclohexanones substituées a été envisagé. Les réactions d'autocondensation de la cyclohexanone faisant intervenir exclusivement les sites en α et α′ du groupe carbonyle, on pouvait penser que la présence de substituants en β ou γ ne modifierait que très peu le comportement de la cyclanone dans le cours de la réaction.

En fait, si les produits d'autocondensation obtenus sont dans l'ensemble du même type que dans le cas de la cyclohexanone (essentiellement I_a, II_a, III_a), le processus réactionnel est sensible à la situation et à la nature des substituants du cycle.

I II III

a) R = H c) R = Et
b) R = Me d) R = tBu

Cyclohexanones γ-substituées. — Les résultats présentés dans le tableau permettent de constater que le stade d'autocondensation conduisant aux composés bicycliques du type I n'est pas affecté par la présence d'un substituant en γ du groupe carbonyle. Par contre, la formation des composés tétracycliques du type II dépend de la nature du substituant et elle peut être totalement empêchée dans le cas où R est un substituant volumineux tel que le groupe tertiobutyle.

TABLEAU

R	Composés I	Composés II	Composés III
H (cyclohexanone).....	I_a ($É_{11}$ 133-137°C) Rdt ≃ 23 %	II_a ($F_{déc}$ 197°C) Rdt ≃ 56 %	III_a (F 187°C) Rdt ≃ 4 %
Me..................	I_b ($É_{12}$ 150-153°C) Rdt ≃ 25 %	II_b ($F_{déc}$ 220-30°C) Rdt ≃ 50 %	III_b (F 202-3°C) Rdt ≃ 3 %
Et..................	I_c ($É_{0,2}$ 120-124°C) Rdt ≃ 20 %	II_c ($F_{déc}$ 197-198°C) Rdt ≃ 25 %	–
*t*Bu.................	I_d (F 104-105°C) Rdt ≃ 24 %	–	–

L'étude de l'autocondensation de la N-méthylpipéridone-4 (IV) a confirmé les résultats précédents : le produit principal (Rdt 65 %) est le cétol de duplication normal V ($F_{déc}$ 160°C) et le composé tétracyclique VI ($F_{déc}$ 214-215°C) ne se forme qu'avec 3 % de rendement.

IV V VI

CYCLOHEXANONES β-SUBSTITUÉES. — Les essais d'autocondensation de cyclohexanones β-substituées ont mis en évidence l'effet inhibiteur considérable sur le deuxième stade dû à la seule présence d'un substituant tel que le groupe méthyle. Ce fait peut sembler curieux puisque la molécule de la méthyl-3 cyclohexanone présente deux sites α et α' soumis à des influences stériques dissemblables : en effet, comme le montrent les travaux de Cornubert ([3]), la position α comprise entre le groupe carbonyle et le carbone porteur du groupe méthyle voit sa réactivité réduite à néant

VII VIII

par le manque d'accessibilité mais la position α′ présente un encombrement minimum qui lui assure un monopole dans les réactions d'alkylation par exemple. Nous avons vérifié ce fait lors de l'autocondensation de la méthyl-3 cyclohexanone qui conduit au composé VII ($F_{déc}$ 230-240°C; Rdt 3 %) à l'exclusion du composé VIII ([2]).

L'accessibilité au site nucléophile du carbanion peut donc difficilement être mise en cause et c'est plutôt à une influence au niveau du groupe carbonyle du substrat qu'il faut imputer la chute de rendement en produit du type VII.

Cette conclusion se trouve renforcée par l'absence de réactivité dans le sens de l'autocondensation envisagée que montrent les cyclohexanones β-polyméthylées : on constate que l'accumulation de substituants sur les positions β de la cyclohexanone bloque toute réaction d'autocondensation classique et permet seulement dans une faible proportion la pinacolisation, qui fait intervenir un processus radicalaire tout à fait différent.

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) P. Rollin, *Thèse*, Orléans, 1971.

([2]) S. V. Svetozarski, G. A. Razuvaev, E. N. Zilberman et G. S. Volkov, *J. Obschei Khim.*, 30, 1960, p. 2042.

([3]) R. Cornubert, R. Humeau, H. Le Bihan et A. Maurel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 1260.

Laboratoire de Chimie IV,
U. E. R.
des Sciences fondamentales
et appliquées,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux dérivés du diaza-11.16 benzo (a) naphto (2.1-c) anthracène.* Note (*) de MM. **Pierre Jacquignon, Do Cao Thang** et **Cao Xuan Can**, présentée par M. Georges Champetier.

La nitro-12 chrysène quinone-5.6 conduit par condensation avec diverses orthophénylènes diamines à des nitrophénazines substituées; la réduction du groupement NO_2 permet l'accès aux dérivés aminés à partir desquels des bases de Schiff ont été synthétisées.

Les dérivés nitrés et aminés du chrysène ont fait l'objet de diverses publications [(1), (2), (3)]; l'amino-6 chrysène (I) et certains de ses homologues représentent un groupe de substances dont les propriétés cancérostatiques ont pu être mises en évidence mais dont le mécanisme d'action n'a pas été clairement établi [(4), (5)]. De nombreuses molécules susceptibles de posséder des propriétés antimitotiques (halogéno-aminochrysènes, chalcones et sulfonamides en dérivant) ont été préparées dans notre laboratoire (6) parallèlement avec la synthèse de substances appartenant à la série de l'amino-6 diaza-4.10 chrysène (7).

En outre, afin de faciliter l'étude de l'action de la substance (I) nous en avons préparé divers métabolites possibles : molécules hydroxylées, méthoxylées, aminohydroxylées, etc. (8).

Il était donc intéressant de compléter cette étude en préparant diverses molécules polyazotées à partir de la nitro-12 chrysènequinone-5.6 (II), isolée selon deux techniques :

I II III

1° par oxydation du nitro-6 chrysène (9); 2° lors de la nitration du méthoxy-6 chrysène (8). Cette quinone condensée avec la diméthyl-4.5 et la dichloro-4.5 orthophénylène diamine conduit respectivement aux phénazines (III *a* : $R = NO_2$; $R_1 = R_2 = CH_3$) et (III *b* : $R = NO_2$; $R_1 = R_2 = Cl$).

La réduction de (III *a*) et (III *b*) au moyen de l'hydrate d'hydrazine et du nickel de Raney a permis d'isoler les aminophénazines (III *c* : $R = NH_2$; $R_1 = R_2 = CH_3$) et (III *d* : $R = NH_2$; $R_1 = R_2 = Cl$).

Trois bases de Schiff ont été préparées pour caractériser non seulement les amines (III *c*) et (III *d*) mais également l'amine (III *e* : $R = NH_2$; $R_1 = R_2 = H$) obtenue précédemment ([8]), en condensant celles-ci avec la vanilline. Les bases suivantes ont été isolées :

(III *f* : $R = N{=}CH{-}C_6H_3$ (OH-4 ; OCH_3-3) ; $R_1 = R_2 = H$) ;
(III *g* : $R = N{=}CH{-}C_6H_3$ (OH-4 ; OCH_3-3) ; $R_1 = R_2 = CH_3$) ;
(III *h* : $R = N{=}CH{-}C_6H_3$ (OH—4 ; OCH_3-3) ; $R_1 = R_2 = Cl$).

Nitro-5 *diméthyl*-13 14 *diaza*-11.16 *benzo* (*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *a*) : 0,8 g de (II) sont chauffés à reflux 25 mn avec 0,6 g de diméthyl-4.5 orthophénylène diamine dans 30 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement le précipité est essoré et recristallisé dans le toluène en paillettes jaune-clair (Rdt 75 %) donnant avec H_2SO_4 une halochromie violette. ($C_{26}H_{17}N_3O_2$, calculé %, C 77,4 ; H 4,2 ; N 10,24 ; trouvé %, C 77,3 ; H 4,3 ; N 10,4.) F 285°.

Nitro-5 *dichloro*-13.14, *diaza*-11.16, *benzo* (*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *b*) : Même technique que pour (III *a*) mais avec 0,8 g de dichloro-4.5 orthophénylène diamine. Paillettes jaune paille du xylène (Rdt 75 %) ; halochromie violette avec H_2SO_4. F 352° ($C_{24}H_{11}N_3O_2Cl_2$, calculé %, C 64,8 ; H 2,5 ; N 9,4 ; trouvé %, C 64,7 ; H 2,5 ; N 9,6.)

Amino-5 *diméthyl*-13.14 *diaza*-11.16 *benzo* (*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *c*) : On chauffe (III *a*) (0,5 g) 3 h au reflux dans 300 cm³ d'éthanol avec 40 cm³ d'hydrate d'hydrazine et 0,5 g de nickel de Raney. Après traitement classique et recristallisation de l'éthanol : aiguilles jaunes (Rdt 50 %) ; halochromie violette avec H_2SO_4. F 229°. ($C_{26}H_{19}N_3$, calculé %, C 83,6 ; H 5,1 ; N 11,2 ; trouvé %, C 83,4 ; H 5,2 ; N 11,2.)

Amino-5 *dichloro*-13.14 *diaza*-11.16 *benzo* (*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *d*) : Même technique que pour (III *c*) : paillettes rouges du xylène (Rdt 45 %) ; halochromie violette avec H_2SO_4. F 295°. ($C_{24}H_{13}N_3Cl_2$, calculé %, C 69,6 ; H 3,1 ; N 10,1 ; trouvé %, C 69,7 ; H 3,4 ; N 9,9.)

(*Hydroxy*-4 *méthoxy*-3 *benzal*) *amino*-5 *diaza*-11.16 *benzo* (*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *f*) : On chauffe au reflux pendant 12 h, 0,2 g de (III *e*), 0,2 g de vanilline dans 200 ml d'isopropanol ; filtrer après refroidissement, recristalliser du benzène : paillettes jaune clair (Rdt 90 %) ; halochromie violet foncé virant au brun avec H_2SO_4. F 234°. ($C_{32}H_{21}N_3O_2$, calculé %, C 80,1 ; H 4,4 ; N 8,7 trouvé %, C 80,1 ; H 4,3 ; N 8,7.)

(*Hydroxy*-4 *méthoxy*-3 *benzal*) *amino*-5 *diméthyl*-13.14 *diaza*-15.16 *benzo*(*a*) *naphto* (2.1-*c*) *anthracène* (III *g*) : obtenu à partir de (III *c*), microcristaux jaune clair (du toluène). F 280° (Rdt 90 %). ($C_{34}H_{25}N_3O_2$, calculé %, C 80,5 ; N 4,9 ; N 8,2 ; trouvé %, C 80,6 ; H 5,0 ; N 8,2). Halochromie identique à (III *f*).

(Hydroxy-4 méthoxy-3 benzal) amino-5 dichloro-13.14 diaza-15.16 benzo (a) naphto (2.1-*c*) *anthracène* (III *h*) : obtenu à partir de (III *d*), microcristaux jaune orangé (du xylène). F 246° (Rdt 90 %). ($C_{32}H_{19}N_3Cl_2O_2$, calculé %, C 70,1; H 3,5; N 7,6; trouvé %, C 70,2; H 3,5; N 7,6). Halochromie identique à (III *g*).

En résumé : On peut dire que la nitro-12 chrysène quinone-5.6 donne aisément des dérivés du diaza-15.16 benzo (*a*) naphto (2.1-*c*) anthracène diversement substitués en 5, 12 et 13, synthétisés en raison de l'intérêt présenté par les molécules dérivées du nitro-6 et de l'amino-6 chrysène.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) M. S. Newman et J. A. Cathcart, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 618.
(2) U. S. Patent n° 2.128.684; Brevet français n° 793.893.
(3) N. P. Buu-Hoi, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 721.
(4) G. Rudali et N. P. Buu-Hoi, *Rev. d'Hématologie*, 10, 1955, p. 28.
(5) Groupe Européen du Cancer du Sein : *Europ. J. Cancer*, 3, 1967, p. 75.
(6) D. C. Thang, N. P. Buu-Hoi et P. Jacquignon, *Chim. Thérap.*, 1, 1971, p. 6.
(7) N. P. Buu-Hoi, D. C. Thang, N. P. Giao et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 2654.
(8) D. C. Thang, Cao Xuan Can, N. P. Buu-Hoi et P. Jacquignon, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1570.
(9) N. P. Buu-Hoi, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1396.

Institut Lannelongue,
Centre de Recherche
sur la Cancérogénèse chimique
et hormonale,
27, rue Diderot,
92170 Vanves;
Institut de Chimie
des Substances Naturelles,
91190-Gif-sur-Yvette.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Leur conversion en alcoxy-méthyl-1 isoquinoléines.* Note (*) de Mme **Solange Queroix** et M. **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les dihydro-3.4 isoquinoléines non substituées en 1 réagissent avec l'acide trichloracétique pour donner des trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Ces dernières, traitées par de la potasse en milieu alcoolique, conduisent à des alcoxy-méthyl-1 isoquinoléines.

Afin d'étudier d'éventuelles réactions d'expansion de cycle, nous nous sommes proposé de préparer des trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines difficilement accessibles. La réaction du trichloracétaldéhyde avec l'homovératrylamine dans l'acide phosphorique ([1]), ne nous a donné que des rendements négligeables en produit espéré (**2** *a*).

Nous avons alors utilisé une technique qui permet d'obtenir les trihalo-méthylamines à partir des imines ([2]) et qui consiste à faire réagir l'acide trichlororacétique sur l'imine dans un solvant aprotique.

Appliquée aux dihydro-isoquinoléines non substituées en 1, dans le toluène à reflux comme solvant, cette réaction permet d'accéder aux trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines.

Par analogie avec ce qui est écrit pour les imines simples, on peut interpréter la réaction de la façon suivante :

R R N (1) + CCl_3COOH → R R NH O C O CCl_3

→ R R NH CCl_3 (2) + CO_2

1a, **2a** R=CH_3O **1b**, **2b** R=H

Le rendement est excellent (85 %) pour le dérivé diméthoxylé **2** *a* (isolé à l'état de base). Il est moins bon (33 %) pour le dérivé non substitué 2 *b* (isolé à l'état de chlorhydrate). Dans ce dernier cas, il faut, pour atteindre le rendement indiqué, utiliser une dihydro-isoquinoléine fraîchement distillée.

Les dihydro-isoquinoléines substituées en 1 (groupe méthyle ou phényle) ne réagissent pas dans ces conditions avec l'acide trichloracétique.

Traitées par la potasse en solution dans divers alcools, les trichlorométhyl-1 tétrahydro-isoquinoléines conduisent aux alcoxyméthyl-1 isoquinoléines (**3**).

	R_1	R_2
3a	CH_3O^-	CH_3-
3b	CH_3O^-	C_2H_5-
3c	CH_3O^-	$(CH_3)_2CH-$
3d	H-	CH_3-

Les rendements sont toujours convenables (60 à 80 %). La structure des corps formés a été démontrée en étudiant spécialement le produit obtenu par action de la potasse méthalonique sur la trichlorométhyl-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-isoquinoléine (**2** *a*).

La base obtenue (**3** *a*) est privée d'halogène. Elle est tertiaire puisqu'elle donne un iodométhylate. Le spectre de RMN met notamment en évidence deux protons apparaissant en doublet à 8,2 et $7,3.10^{-6}$, J = 6 c/s (H_3 et H_4 de l'isoquinoléine), un singulet équivalent à 2 protons à $4,9.10^{-6}$ (groupe CH_2 porté sur le carbone 1), un singulet de 3 protons à $3,3.10^{-6}$ (groupe $\underline{CH_3}-O-CH_2-$).

Finalement le point de fusion (123°) de cette base est identique à celui indiqué dans la littérature [3].

La réaction que nous venons de décrire s'apparente visiblement à la réaction déjà décrite [3] qui permet d'obtenir la méthoxy-méthyl-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine à partir de la dichlorométhyl-1 dihydro-isoquinoléine.

Pour tenter d'en préciser le mécanisme, nous avons préparé, par action du chlorure de mésyle sur la base **2** *a*, la trichlorométhyl-1 mésyl-2 diméthoxy-6.7 tétrahydro-isoquinoléine. L'action de la potasse méthanolique sur ce dernier produit, dans lequel l'azote est bloqué par le groupe mésyle, aboutit avec un rendement sensiblement quantitatif à la dichlorométhylène-1 mésyl-2 tétrahydro-isoquinoléine (**4**). Outre les données analytiques, ce corps est hydrogéné catalytiquement en méthyl-1 mésyl-2 tétrahydro-isoquinoléine (**5**), identifié par comparaison infrarouge avec un échantillon authentique préparé par les méthodes classiques.

(4) $\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$ (5)

On peut sans doute en déduire que le premier stade de la réaction dans la formation de la méthoxy-méthyl-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine est une réaction de déshydrohalogénation. Les stades ultérieurs seraient un réarrangement d'énamine suivi d'une nouvelle déshydrohalogénation, d'une aromatisation et finalement, de la substitution d'un chlore par l'anion méthoxy.

Les analyses élémentaires (C, N, H) sont en accord avec les structures avancées.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) P. Lepape, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1175.
(2) A. Lukaziewicz, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 1.
(3) D. Pawellek et C. K. Bradsher, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 281.

Laboratoire de Chimie organique,
Pharmacie Centrale
des Hôpitaux de Paris,
47, quai de la Tournelle,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les rotations empêchées. Effets de sels alcalins sur la structure électronique de la N, N-diméthylamino-vinylcétone* $[(CH_3)_2N-CH=CH-CO-CH_3]$ *en solution méthanolique.* Note (*) de Mme **Marie-Louise Filleux-Blanchard** et de Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude par RMN de $(CH_3)_2N-CH=CH-CO-CH_3$ en solution méthanolique montre que les barrières de rotation des liaisons C—N et C—C diminuent en présence des iodures alcalins (LiI, NaI, KI). Cet effet qui est attribué à la rupture par les sels de la liaison hydrogène entre l'oxygène du C=O et CH_3OH est d'autant plus marqué que le rayon ionique du cation est plus grand. Ce rôle du cation est interprété.

Il ressort de nombreux travaux que l'influence du solvant sur la structure électronique des systèmes comportant des liaisons π ou des électrons n délocalisés est généralement considérable. Il a été montré notamment que la distribution de la densité électronique dans de tels systèmes est très sensible à la solvatation par liaison hydrogène [(1) à (4)]. Ce phénomène nous a paru propice à la mise en évidence par RMN de l'effet de sel dit « desséchant » : désolvatation par certains sels minéraux des composés organiques associés par liaison hydrogène aux solvants hydroxylés [(4), (5), (6)]. Dans cette perspective nous avons effectué une étude par RMN des effets de quelques sels alcalins sur une solution méthanolique de la N, N-diméthylaminovinylcétone $(CH_3)_2N-CH=CH-CO-CH_3$, ce composé ayant fait l'objet d'études antérieures de rotation empêchée [(7), (8), (9)]. On pouvait espérer que, tout comme son homologue précédemment étudié (8), ce composé serait solvaté dans le méthanol par formation de liaisons hydrogène avec l'oxygène du carbonyle, ce qui se traduirait par une augmentation des barrières autour des liaisons C—CO et C—N par rapport à celles précédemment observées dans les solvants aprotiques (8). La désolvatation éventuelle par les sels serait accompagnée d'une diminution de ces barrières.

Des solutions d'iodures de Li, Na et K dans le méthanol anhydre ont été préparées à diverses concentrations. Ces sels ont été préalablement desséchés et les solutions méthanoliques ont été titrées. Ces iodures ont été choisis en raison de leur solubilité élevée dans le méthanol. L'amino-vinylcétone est étudiée en milieu dilué (fraction molaire : $f \simeq 0,1$) dans les diverses solutions. Les mesures RMN sont réalisées à l'aide d'un spectrographe « Varian » A 60 A équipé de l'accessoire « Varian » V 6040. Les températures sont repérées à l'aide du tube étalon de méthanol. Les valeurs

des paramètres d'activation, $\Delta G^*_{T_c}$ [10], liées aux processus de rotation empêchée autour des liaisons C—N et C—C sont déterminées suivant les méthodes classiques [7]. Les effets liés à l'introduction de sels sont représentés dans le tableau. L'addition de quantités croissantes de NaI provoque un déplacement de δ_{OH} vers les champs forts. Un déplacement de ce type provoqué par divers électrolytes a été observé antérieurement [11]. L'effet prédominant semble être la rupture des ponts hydrogène du méthanol, les effets de polarisation devant provoquer un déplacement vers les champs faibles. Les valeurs des divers protons du soluté se déplacent vers les champs faibles.

TABLEAU

$(CH_3)_2N—\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H—\overset{3}{C}O—CH_3$ (en solution méthanolique $f \simeq 0,1$)

	δ_{OH} (solvant)	$\delta_{N(CH_3)_2}$	δ_{CH_3CO}	δ_{H_1}	δ_{H_2}	$\Delta G^*_{T_c}(\overset{2}{C}-\overset{3}{C})$	$\Delta G_{T_c}(C-N)$
Méthanol pur.........	4,75	2,98	2,07	7,59	5,07	13,8 à 14,2	15,6 à 15,8
NaI (0,506 N)........	4,56	—	—	—	—	13,7	15,3
NaI (1,023 N)........	4,50	—	—	—	—	13,1	14,8
NaI (1,5 N)........	4,53	3,02	2,08	7,61	5,08	13,2	14,9
NaI (2 N)........	4,45	3,04	2,12	7,68	5,09	13,2	14,9
NaI (2,5 N)........	4,31	—	—	—	—	—	—
NaI (3 N)........	4,23	—	—	—	—	13,4	14,9
NaI (3,5 N)........	4,15	3,07	2,15	7,72	5,12	13,3	15
LiI (0,506 N)........	4,66	2,94	2,03	7,47	4,98	13,6	15,6
LiI (1,03 N)........	4,72	3,01	2,03	7,62	5,08	13,5	15,3
KI (0,506 N)........	4,53	2,93	2,00	7,55	5,01	13,1	14,7
KI (0,766 N)........	4,63	3	2,08	7,63	5,08	13	14,8

δ : déplacements chimiques en 10^{-6}.
$\Delta G^*_{T_c}$: enthalpie d'activation en kcal/mole.

En ce qui concerne les valeurs des barrières, elles sont plus élevées dans CH_3OH que dans le chloroforme (dans $CHCl_3$ ΔG^* $\overset{2}{C}—\overset{3}{C}$ = 12,4 kcal/mole, ΔG^* C—N = 14,5 kcal/mole). Un tel effet du méthanol a déjà été constaté sur une aminocétone analogue [8]; il est très probablement dû à une contribution plus grande des structures limites A et B, par suite de la solvatation par liaison hydrogène :

$(CH_3)_2\overset{+}{N}=CH—CH=C(O^-)—CH_3$ (A)

$(CH_3)_2\overset{+}{N}=CH—CH=C(CH_3)—O^-$ (B)

Les valeurs de ΔG^* $(\overset{1}{C}—N$ et $\overset{2}{C}—\overset{3}{C})$ diminuent sensiblement lors de l'introduction de NaI. Cette diminution s'accentue d'abord avec l'augmentation de la concentration en sel, puis elle s'affaiblit jusqu'à la concentration limite observable. Il apparaît que la nature du cation joue un rôle puisque, à la même concentration, l'effet sur les barrières de rotation varie dans l'ordre suivant : LiI < NaI < KI.

Avant d'aborder la discussion de ces résultats, rappelons que les amides forment des complexes avec divers sels minéraux ([12]). Certains de ces complexes ont pu être isolés à l'état cristallin, d'autres ont été mis en évidence par différentes méthodes physico-chimiques [([13]), ([14]), ([18])]. Récemment, l'étude de ces complexes a été abordée en RMN ([15]). Ainsi, il a été montré que l'addition de $LiClO_4$ à une solution dioxannique de diméthylacétamide provoque une augmentation de la barrière autour de la liaison C—N, ce qui a été attribué à une complexation du cation Li^+ par l'oxygène ([16]). Au contraire, l'addition de $AgNO_3$ à une solution aqueuse de ce même amide se traduit par une diminution de la barrière ([17]). Compte-tenu de ces données, on peut penser que l'influence de sels observée dans CH_3OH sur les barrières C—C et C—N de l'aminocétone étudiée serait la résultante de deux effets compétitifs et opposés. L'un serait dû précisément à la rupture par le sel de la liaison hydrogène entre l'oxygène du C=O et CH_3OH et il provoquerait ainsi une diminution des barrières, alors que l'autre résulterait de la coordination de cet atome avec le cation métallique et conduirait de ce fait à une augmentation de ces barrières. Lorsque la concentration en sel ne dépasse pas un certain seuil, le premier effet prédomine et il est d'autant plus marqué que le rayon ionique du cation est plus grand. Ce rôle du cation s'explique par le fait bien connu que l'énergie de coordination avec les atomes donneurs, en l'occurence l'oxygène, diminue dans l'ordre suivant $Li^+ > Na^+ > K^+$.

(*) Séance du 12 février 1973.

([1]) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 709.

([2]) R. C. Kerber et A. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3566.

([3]) R. Brière, H. Lemaire et A. Rassat : (*a*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3273; (*b*) *Tetrahedron Letters*, n° 27, 1964, p. 1773.

([4]) P. Ackermann, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 156.

([5]) C. A. Bunton, *Nucleophile Substitution at a saturated carbon atom*, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 239.

([6]) A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80.

([7]) M.-L. Blanchard, A. Chevallier et G.-J. Martin, *Tetrahedron Letters*, n° 50, 1967, p. 5057.

([8]) M.-L. Filleux-Blanchard, F. Clesse, J. Bignebat et G.-J. Martin, *Tetrahedron Letters*, n° 11, 1969, p. 981.

([9]) M.-L. Filleux-Blanchard, H. Durand et G.-J. Martin, *Organic Magnetic Resonance*, 2, 1970, p. 539.

([10]) Dans le cas de la barrière C—C, les valeurs de ΔG^* sont données à titre indicatif.

En effet, les populations des deux conformères A et B sont différentes (environ 0,65-0,35) et un traitement rigoureux par forme de raies ([9]) conduit à un écart [dans le cas de la solution NaI (0,5 N)] de 0,3 kcal/mole.

([11]) Z. KECHI, *Rocz. Chem.*, 44, 1970, p. 213.

([12]) W. E. BULL, S. MADAN et J. WILLS, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 303.

([13]) J. BELLO et H. R. BELLO, *Nature*, 194, 1962, p. 681.

([14]) *Voir* les références bibliographiques ([1]) à ([6]) citées dans ([17]).

([15]) A. FRATIELLO et P. MILLER, *Mol. Phys.*, 11, 1966, p. 37.

([16]) W. EGAN, T. E. BULL et S. FORSEN, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1099.

([17]) P. A. TEMUSSI, T. TANCREDI et F. QUADRIFOGLIO, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 4227.

([18]) M. M. BARON, Y. CORSET, C. DE LOZÉ et M.-L. JOSIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1321.

M.-L. F.-B. : *Laboratoire de Chimie Organique physique, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 315 38, boulevard Michelet, 44000 Nantes;*

B. T. : *Groupe de Recherche du C. N. R. S. n° 12, 2-8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photoréarrangement de dérivés biphénylène-cyclopentadiéniques*. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier**, **François Caumartin**, **Jean-Pierre Le Roux** et **Jean-Claude Cherton**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés biphénylènetriarylcyclopentadiéniques de type **1** se photoisomérisent en les composés cyclopenténophenanthréniques **2** par migration du groupement hydroxy ou alcoxy.

L'irradiation (lampe à mercure haute pression) à des longueurs d'onde supérieures à 410 nm (filtre $KNO_2/NiSO_4$, cf. *fig.*) de solutions benzéniques désoxygénées des carbinols **1** [*a* (1) ou *b*] conduit quantitativement aux carbinols isomères **2** (*a* ou *b*). Dans ces conditions, les carbinols **2** ne sont pas irradiés et la réaction est univoque. Mais un photoéquilibre **1** ⇌ **2** fait place à cette réaction si on irradie simultanément les alcools **1** et **2** ($\lambda > 300$ nm). Toutefois, l'étude de ce photoéquilibre est alors compliquée par une lente photodégradation des carbinols **2** (*a* ou *b*).

Par irradiation sélective ($\lambda > 410$ nm), les éthers **1** (*c* ou *d*) sont également isomérisés en éthers **2** (*c* ou *d*). Mais, dans ce cas, la réversibilité de l'isomérisation n'a pu être observée puisque l'irradiation des éthers **1** (*c* ou *d*) provoque une rapide scission en carbures **3** [Ar = (C_6H_5 (1) ou Ar = p-$CH_3C_6H_4$)] et en méthanal, réaction en tout point semblable à celle qui fut observée dans le cas des éthers de polyarylcyclopentadiénols **6** [(2), (3)].

De telles isomérisations de position ont déjà été constatées dans le cas d'arylthiophènes (4) et de méthylfurannes (5) et il a été établi qu'elles résultaient de tautoméries de valence.

Dans le cas étudié ici, il peut être montré qu'une telle tautomérie de valence n'est pas la cause unique de la photoisomérisation. En effet, dans ce cas, la migration apparente des groupements hydroxy (ou méthoxy) et aryle conduirait alors à un isomère phénanthrénique de type **4** où ces groupements resteraient tous deux liés au carbone qui les portait initialement. Or les dérivés tolylés **1** *b* et **1** *d* dans lesquels les groupements OH (ou OR) et *p*.tolyle sont initialement portés par le même carbone, se photoisomérisent en **2** *b* et **2** *d* où ces deux substituants sont maintenant fixés à deux carbones différents. Ce résultat implique clairement qu'à une certaine étape de la réaction il y a eu coupure de la liaison carbone oxygène. Une question se pose alors quant à la nature ionique, radicalaire, ou concertée de cette migration.

On peut dès à présent signaler les effets de solvant qui semblent écarter l'hypothèse d'une rupture homolytique de la liaison C—O. En effet, l'irradiation de **1** *a* et **1** *c* en solution dans le cumène conduit uniquement

à **2** *a* et **2** *c* sans que puissent être mis en évidence des composés tels que l'hydrocarbure **3** *a* qui devrait normalement résulter de l'action du cumène sur les espèces radicalaires intermédiairement mises en jeu ([6]).

En revanche, le cours de la photoisomérisation de **1** *a* est modifié lorsque le méthanol est employé comme solvant puisque dans ces conditions, à côté du carbinol phénanthrénique **2** *a* (70 %) se forme son éther méthylique **2** *c* (8 %). Ce résultat plaide en faveur d'une réaction de type ionique ([7]). C'est pourquoi, une étude photochimique de composés de type **1**

substitués par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs est en cours dans le but de mettre en évidence les effets électroniques sur l'isomérisation photochimique.

STRUCTURE DES COMPOSÉS NOUVEAUX. — Les carbinols **1** *a* ([1]) et **1** *b* ($C_{36}H_{26}O$, $F_{déc}$ 309°C) ont été préparés par action des organolithiens correspondants sur la phènecyclone. De même **2** *a* ($C_{35}H_{24}O$, F_{inst} 238°C) a été synthétisé par phénylation de la cyclopentadiènone **5** ([8]).

Les structures proposées pour les carbinols **1** *a*, **1** *b*, **2** *a*, **2** *b* ($C_{36}H_{26}O$, F_{inst} 228°C) sont en accord avec leurs propriétés spectroscopiques (ultraviolet, infrarouge, RMN) et analytiques. Ces structures ont été confirmées par la nature des composés formés par photooxygénation des carbinols.

Il est connu en effet que la photooxygénation de polyarylcyclopentadiénols de type **7** conduit à un céto-hémiacétal de type **8** qui se décompose par action des acides en furanne **9** et acide aromatique **10** [([9]), ([10])].

Appliquée aux composés **1** *a*, **1** *b*, **2** *a*, **2** *b*, cette séquence réactionnelle (photooxygénation, puis action des acides) permet de confirmer les structures proposées par formation des couples furanne-acide aromatique suivants :

1 *a*	→	furanne **11**	+ acide benzoïque,
1 *b*	→	furanne **11**	+ acide *p*-toluique,
2 *a*	→	furanne **12** *a* ([12])	+ acide benzoïque,
2 *b*	→	furanne **12** *b*	+ acide benzoïque.

Ce résultat permet en particulier d'éliminer la structure **4** *b* pour le photoisomère de **1** *b* puisque le photooxydation de **4** *b* conduirait au furanne **12** *a* et à l'acide paratoluique.

Les structures des éthers **1** *c* ($C_{36}H_{26}O$, F 212°C), **1** *d* ($C_{37}H_{28}O$, F 250°C), **2** *c* ($C_{36}H_{26}O$, F 198°C), **2** *d* ($C_{37}H_{28}O$, F 226°C) sont établies par leur obtention à partir des carbinols correspondants par action de ICH_3 en milieu basique.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

(1) R. BRESLOW et H. W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3727.
(2) J. AUBRY, *Thèse*, Paris, 1957.
(3) G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2997.
(4) H. WYNBERG, R. M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G. E. BEECKHUIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3501.
(5) H. HIRAOKA, *J. Phys. Chem.*, 74, n° 3, 1969, p. 574.
(6) J. J. BASSELIER et J. C. CHERTON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1412.
(7) H. E. ZIMMERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 915.
(8) W. M. HORSPOOL, *Chem. Comm.*, 1969, p. 467.
(9) C. DUFRAISE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 1201.
(10) J. J. BASSELIER et M. J. SCHOLL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6463.
(11) W. DILTHEY, S. HENKEL et M. LEONHARD, *J. Prakt. Chem.*, 151, 1938, p. 97.
(12) W. M. HORSPOOL, *J. Chem. Soc.*, D, 1971, p. 615.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paris VI,
8, rue Cuvier,
Paris 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de transformation de la progestérone* ^{14}C-4 *en pregnénolone* ^{14}C-4 *par l'intermédiaire du triméthylsilyloxy*-3 β *éthylènedioxy*-20.20 *pregnadiène*-3.5 ^{14}C-4. Note (*)

de MM. **Henri Hoellinger**, **Nguyen-Hoang-Nam** et **Louis Pichat**, présentée par M. Henri Normant.

La progestérone ^{14}C-4 (I) (2 mM, 7 mCi) est transformée, avec un rendement presque théorique, en éthylènedioxy-20.20 pregnène-4 one-3 ^{14}C-4 (XII) par l'intermédiaire du perchlorate d'éniminium (X). La silylation de (XII) par le mélange bis (triméthylsilyltrifluoroacétamide) - triméthylbromosilane - pyridine fournit quantitativement le triméthylsilyloxy-3 β éthylènedioxy-20.20 pregnadiène-3.5 ^{14}C-4 (XIII). Ce dernier est réduit stéréospécifiquement par une solution isopropanol-$LiBH_4$ en hydroxy-3 β éthylènedioxy-20.20 pregnène-5 ^{14}C-4 (XIV), Rdt 80 %. Le clivage du groupe éthylènedioxy de (XIV) par l'acide oxalique conduit à la pregnénolone ^{14}C-4 (IV) avec une rendement radioactif de 50 % par rapport à (I), après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice.

La pregnénolone joue un rôle important en biologie, d'où notre intérêt pour la préparation de la pregnénolone marquée au ^{14}C. En 1961, Rao [1] et Glazer [2] ont simultanément préparé la pregnénolone ^{14}C-4 (IV) à partir de la progestérone ^{14}C-4 (I) avec un rendement de 26 % par la voie A. Cette méthode utilisant le clivage de la semicarbazone par l'acide pyruvique et le traitement du mélange 3 β et 3 α de (IV) par la digitonine n'est pas très bien adaptée à la synthèse radioactive à haute activité spécifique. Cela nous a amenés à étudier de nouvelles méthodes de préparation de (IV) à partir de (I).

La nécessité de protéger la fonction cétone en 20 par un groupe facilement clivable nous a conduits à explorer la voie B qui comporte la préparation de l'acétoxy-3 β éthylènedioxy-20.20 pregnadiène-3.5 (V) à partir de (II). La cétalisation de (II) par échange avec le méthyléthyldioxalanne suivant Dauben [3] ne nous a pas donné des résultats satisfaisants. En effet, l'analyse par chromatographie en couche mince et par RMN a montré un équilibre entre le dérivé (V) et la cétone (II). Le produit (V) a été donc préparé par la méthode de Gut [4] en faisant réagir l'éthylèneglycol sur (II). Le blocage de la fonction cétone en 20 se fait aisément et le clivage du groupe éthylènedioxy est presque quantitatif mais la réduction de l'énol acétate (V) a présenté des difficultés et donné un mélange des deux formes β et α. La voie B a été donc abandonnée.

Récemment, Aringer [5] a décrit une méthode simple de microsynthèse des hydroxy-3 β Δ 5-stéroïdes par réduction des triméthylsilylénol éthers dérivés des oxo-3 Δ 4-stéroïdes. Nous nous sommes inspirés de ce travail pour mettre au point la préparation de (IV) par la voie C.

Nous avons d'abord étudié la silylation de la progestérone. Parmi les mélanges silylants utilisés par Chambaz [6] pour la silylation des

stéroïdes, nous en avons essayé quatre qui nous semblaient les plus appropriés :

1° Hexaméthyldisilazane-triméthylchlorosilane-pyridine (HMDS-TMCS-PY 2 : 2 : 1).

2° Bis (triméthylsilyltrifluoroacétamide)-triméthylchlorosilane-pyridine (BSTFA-TMCS-PY 2 : 2 : 1).

3° Hexaméthyldisilazane - triméthylbromosilane - pyridine (HMDS - TMBS-PY 2 : 1 : 2).

4° Bis (triméthylsilyltrifluoracétamide) - triméthylbromosilane - pyridine (BSTFA-TMBS-PY 2 : 1 : 2).

L'identification des composés silylés dérivés de la progestérone a été faite par RMN et par spectrométrie de masse. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré que, quel que soit le mélange silylant utilisé, on obtient toujours un mélange de mono (triméthylsilyloxy)-3 β (VI) et de bis (triméthylsilyloxy)-3 β, 20 β (VII) dont les proportions varient avec les conditions opératoires. Nous avons ensuite étudié la réduction de ces dérivés silylés en suivant la réaction par spectrométrie ultraviolette. Alors que le dérivé monosilylé (VI) est réduit en diol (VIII), la réduction du dérivé disilylé (VII) donne un mélange de diol (VIII) et de pregnénolone. La voie C a donc été également abandonnée.

Cette étude de la réduction des dérivés silylés de la progestérone a montré que, pour obtenir la pregnénolone par réduction du mono (triméthylsilyloxy)-3 β (VI) selon (3), il faut bloquer la fonction cétone en 20

par un groupe protecteur non réductible par $LiBH_4$. Nous avons alors étudié la voie D qui s'est révélée satisfaisante.

L'éthylènedioxy-20.20 pregnène-4 one-3 ^{14}C-4 (XII) est préparée à partir de 2 mmoles (7 mCi) de progestérone ^{14}C-4 (I) selon la méthode de Gadsby [7] et de Kelly [8] par l'intermédiaire du perchlorate d'éniminium (X), avec un rendement presque quantitatif. Le produit (XII) est traité par le mélange BSTFA-TMBS-PY 2 : 1 : 2 pendant 5 h à la température ambiante pour donner quantitativement le mono (triméthylsilyloxy)-3 β éthylènedioxy-20.20 pregnadiène-3.5 ^{14}C-4 (XIII). La réduction du dérivé silylé (XIII) selon [5] par une solution d'alcool isopropylique saturée de borohydrure de lithium est stéréospécifique et fournit l'hydroxy-3 β éthylènedioxy-20.20 pregnène-5 ^{14}C-4 (XIV), exempt de dérivé α avec un rendement de 80 %. L'action de l'acide oxalique dans l'éthanol anhydre sur le composé (XIV) clive le groupe éthylènedioxy et conduit à la pregnénolone ^{14}C-4 (IV) avec un rendement de 82 % en produit brut. Elle est purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice d'adsorption avec élution au CH_2Cl_2 contenant 4 % de méthanol, rendement radiochimique global : 50 % par rapport à (I). Les produits ont été analysés et caractérisés dans les essais « à blanc » par CCM, par RMN, par spectrométrie de masse, ultraviolet et, dans la synthèse radioactive, par radiochromatographie en couche mince. La pureté chimique de (IV) a été contrôlée par colorimétrie selon la méthode de Oertel [9]. Son spectre de DOR est identique à celui du produit commercial.

(*) Séance du 15 janvier 1973.
(1) P. N. Rao et L. R. Axelrod, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1607.
(2) Z. T. Glazer et M. Gut, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4725.
(3) H. J. Dauben, J. B. Loken et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1359.
(4) M. Gut, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1327.
(5) L. Aringer et P. Eneroth, *Steroids*, 18, 1971, p. 381.
(6) E. M. Chambaz, G. Maune, B. Maume et E. C. Horning, *Anal. Lett.*, 1, 1968, p. 749.
(7) B. Gadsby et M. R. G. Leeming, *Chem. Comm.*, 1968, p. 596.
(8) R. W. Kelly, I. Mc Clenaghan et P. J. Sykes, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 2375.
(9) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 98.

Service des Molécules marquées,
C. E. N.-Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation duplicative du chloro-2 butène-3 oate de méthyle.* Note (*) de M. René Rambaud, présentée par M. Ivan Peychès.

Sous l'action de l'hydrate d'argent, en suspension aqueuse froide, le chloro-2 vinylacétate de méthyle conduit, avec dépôt d'argent métallique, à un ensemble de composés parmi lesquels il est relativement aisé d'isoler un produit d'oxydation cristallisé défini. Ce dernier est un dichloro-octadiène dioate de méthyle dont la structure ne comporte pas d'ambiguïté; sa formation est corrélative d'une transposition intramoléculaire, liée à l'élimination d'un hydrogène mobile.

Une telle réaction semble généralisable à un certain nombre de molécules vinylacétiques α-substituées.

Lorsqu'on agite longuement, à froid, en présence d'hydrate d'argent fraîchement préparé et mis en solution aqueuse, de l'α-chlorovinylacétate de méthyle, on assiste à la transformation progressive de la phase organique, sans intervention marquée de l'halogène non plus que de la fonction ester. L'hydrate métallique joue un rôle basique mineur; il joue, en revanche, un rôle oxydant très net traduit par l'abondante libération d'argent élémentaire, finement divisé et partiellement déposé en couche miroitante, sur les parois du récipient [1].

Par extraction à l'éther, on retire de l'opération ainsi conduite un ensemble de composés organiques particulièrement riche en un produit cristallisé, qu'accompagnent, en masse sensiblement équivalente, des liquides épais.

Les cristaux, dont on obtient de 7 à 8 g par mise en jeu de 20 g d'ester chloré, fondent, après purification (éthanol), à 73°. Leur composition centésimale est d'accord avec une formule du type $(C_5H_6O_2Cl)_n$. Des cryoscopies (acétique-benzénique) y précisent $n = 2$. Spectres infrarouge et de RMN [2] le caractérisent comme un dichloro-2.7 octadiène-2.6 dioate de méthyle :

(A) $H_3CO—CO—CCl=CH—CH_2—CH_2—CH=CCl—CO—OCH_3$ de structure *trans-trans*.

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : 1727 cm^{-1} ; ν (C=O) conjugué avec (C=C);
1634 cm^{-1} ; ν (C=C) conjugué avec (C=O).

Spectre de RMN : Doublet à $2{,}57.10^{-6}$ (4 H), J ≠ 7 Hz;
Singulet à $3{,}83.10^{-6}$ (6 H);
Triplet à $7{,}05.10^{-6}$ (2 H). J ≠ 7 Hz (calculé pour un H en *trans* d'un Cl = 6,89, en *cis* = 6,46) [3].

Le spectre est caractéristique d'une totale symétrie par rapport au centre de la liaison $CH_2—CH_2$.

(A) fixe 2 Br_2 par molécule (tétrabromure, F 130°, analyse correcte). Son oxydation permanganique, son attaque par l'ozone, fournissent de l'acide succinique et, le cas échéant, de l'acide oxalique. Ces faits confirment, de leur côté, l'exactitude d'une conclusion qui entraîne la nécessité d'admettre, au cours de l'attaque, l'existence d'une transposition intra-

moléculaire du type vinylcrotonique :

$$2\,CH_2{=}CH{-}CHCl{-}COOMe \rightarrow 2\,\underbrace{CH_2{=}CH{=}CCl}_{\ominus}{-}COOMe \rightarrow (A).$$

A ce titre, la production de (A) est à rapprocher des observations de Karrer [4] et de Della [5] lesquels, étudiant l'action de l'argent métallique sur le γ-bromocrotonate de méthyle concluent à une réaction, voisine de la nôtre mettant en jeu un intermédiaire qu'ils affirment n'être pas un radical et ne peut, par conséquent, qu'être un ion délocalisé :

$$2\,CH_2Br{-}CH{=}CH{-}COOMe \rightarrow 2\,\underbrace{CH_2{=}CH{=}CH}_{\oplus}{-}COOMe \rightarrow (A'),\ (B'),\ (C')$$

$$\begin{array}{c} CH_2{=}CH{-}CH{-}COOMe \\ | \\ CH_2{=}CH{-}CH{-}COOMe \\ (A') \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH{-}COOMe \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2{-}CH{=}CH{-}COOMe \\ \qquad\qquad (B') \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_2{-}CH{=}CH{-}COOMe \\ | \\ CH_2{-}CH{=}CH{-}COOMe \\ (C') \end{array}$$

Les cristaux (A) montrent une grande inertie vis-à-vis des agents de saponification. Non seulement, l'halogène y est difficilement minéralisable, ce qui ne saurait surprendre du fait de sa liaison à un carbone du type α-crotonique, mais le groupe carbométhoxyle lui-même est, en milieu aqueux, assez peu sensible à l'action des bases. Les indices de saponification ne sont corrects qu'à la seule condition d'utiliser des solutions alcooliques de potasse : ils portent alors sur les deux seules fonctions ester. En solution aqueuse bouillante, les résultats sont inutilisables en raison de réactions incomplètes.

Aucun acide défini, chloré ou non, ne découle des opérations de saponification effectuées sur le composé (A). Les masses d'aspect amorphe variable, colorées, acides, sublimables vers 200°, à haute température de fusion (250° environ) ou même totalement infusibles qu'on en retire semblent être macromoléculaires (polymères plutôt que polycondensats, en raison de leur faible caractère insaturé vis-à-vis du brome).

En revanche, une solution acétique bouillante d'acétate de potassium anhydre joue, vis-à-vis du dichlorure (A), le rôle d'un agent de déchlorhydratation. Cette transformation est lente; elle mène à des cristaux nouveaux, fusibles à 125°5 (éthanol), qu'il convient de considérer comme répondant à la formule d'un chloro-2 octatriène-2.4.6 dioate de méthyle :

(B) $\underset{a}{H_3COCO}{-}\underset{c}{CH}{=}\underset{e}{CH}{-}\underset{d}{CH}{=}\underset{d}{CH}{-}\underset{f}{CH}{=}CCl{-}\underset{b}{COOCH_3}$ de structure *trans-trans-trans*.

Indices de saponification (alcool) corrects : (115 pour 115).
Dosage d'halogène correct : (Cl % = 15,7 pour 15,5).
Spectre infrarouge ($CHCl_3$) [2] : 1718 cm^{-1}; ν(C=O) conjugué avec (C=C);
1629 cm^{-1}; ν(C=C) conjugué avec (C=O).

Spectre RMN (2) : Singulet à $3,76.10^{-6}$ (3 H). H en *a*;
Singulet à $3,84.10^{-6}$ (3 H). H en *b*;
Doublet à $6,11.10^{-6}$ (H). J = 14,5 Hz
(calculé pour H en *c* = 6,03) (3);
Triplet déformé à environ $6,86.10^{-6}$ (2 H). J $\neq$ 8 Hz
(calculé pour les H en *d* = 6,61) (4);
Doublet déformé à environ $7,32.10^{-6}$ (H). J $\neq$ 10 Hz
(calculé pour un H en *e* = 7,55) (5);
Doublet déformé à environ $7,54.10^{-6}$ (H). J = 10 Hz
(calculé pour un H en *f* = 7,58) (5).

Le passage de (A) à (B) correspond à une disposition intégralement conjuguée de toutes les liaisons insaturées de la molécule et sa réalisation exige la mise en jeu de deux transpositions intramoléculaires successives, par migration d'hydrogène, précédant l'enlèvement de la molécule d'hydracide. L'acétate joue, à cet égard, le rôle exclusif d'une base.

L'action de AgOH sur le chloro-2 butène-3 oate de méthyle se répète, avec des résultats analogues, sur les esters homologues supérieurs α chlorés, sur l'acide α-chlorovinylacétique, sur son nitrile, sur les esters α hydroxylés du type $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}COOR$. Il y a, chaque fois, libération d'argent métallique, donc réduction de l'oxyde par le composé organique. La naissance de composés liquides, et non plus cristallins [seul l'α-chlorovinylacétate d'éthyle donne un solide analogue à (A) : il fond à 49°] rend plus difficile l'étude des réactions qui y conduisent mais dont il est vraisemblable de penser qu'elles s'apparentent à l'oxydation génératrice de (A). L'étude de ces réactions se poursuit.

L'action de AgOH sur les γ-chlorocrotonates est intégralement nulle; celle d'oxyde métalliques basiques autres que AgOH, ainsi que celle de AgOH sur les γ-bromocrotonates a fait l'objet de publications antérieures [(6), (7)].

(*) Séance du 5 février 1973.

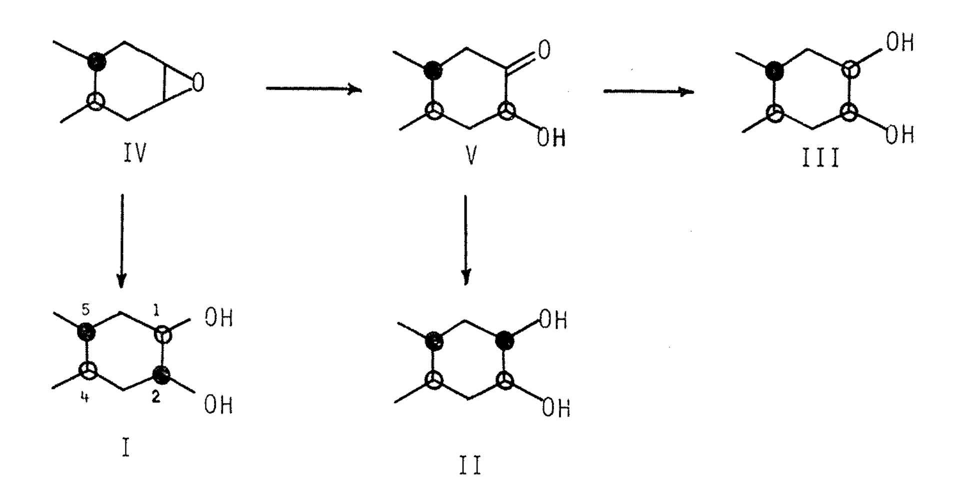
(1) R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 3, 1936, p. 137.
(2) MM. R. Vessière et C. Darémon ont effectué le dépouillement et l'interprétation de ces spectres.
(3) Calculs selon C. Pascal, J. Meir et W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.
(4) P. Karrer et H. Alalgil, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1776.
(5) E. W. Della et M. Kendall, *Austr. J. Chem.*, 22, 1969, p. 2351.
(6) R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 3, 1936, p. 356.
(7) R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 1, 1934, p. 1335.

Groupe de Recherches
de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
71, *boulevard Cote-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie de diols de structure diméthyl-1.2 cyclohexanique-*trans. Note (*) de MM. **Pierre Joyeux, Jean-Pierre Chapat, Robert Granger, Jean-Pierre Girard** et **Yves Robbe** ([1]), transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs décrivent la synthèse des trois diols stéréo-isomères de structure diméthyl-1.2 cyclohexanique-*trans*. Après avoir établi leur configuration, ils étudient l'influence des groupements méthyle sur la conformation cyclohexanique.

Afin d'apprécier l'influence de deux groupements méthyle vicinaux sur la géométrie cyclohexanique ([2]), nous nous sommes adressés aux dérivés dihydroxylés de la série du diméthyl-1.2 cyclohexane-*trans*. Dans ce



but, nous avons réalisé la synthèse et défini la configuration de ces composés. La conformation cyclohexanique a pu être déterminée en se référant aux liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre les groupements hydroxyle.

1. Obtention. — Le diméthyl-4-*c*, 5-*t* cyclohexanediol-1-*r*, 2-*t* (I) est obtenu par hydrolyse acidocatalysée du diméthyl-4.5 époxycyclohexane-*trans* (IV). Le diméthyl-4-*t*, 5-*c* cyclohexanediol-1-*r*, 2-*t* (II) et son isomère 4-*c*, 5-*t*, 1-*r*, 2-*c* (III) sont isolés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre à partir du mélange de diols (I : 6 %, II : 28 %, III : 66 %) résultant de la réduction de la diméthyl-4-*c*, 5-*t*, hydroxy-2-*r* cyclohexanone (V) préparée par oxydation de (IV) au moyen de DMSO en présence de BF_3 ([3]).

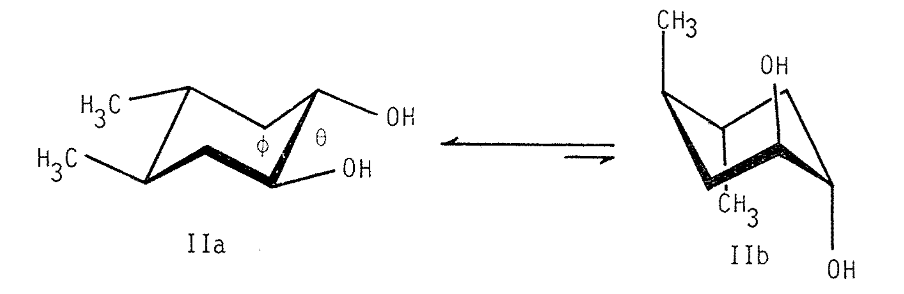
2. STRUCTURE. — Le tableau suivant mentionne les résultats de l'analyse spectrale de RMN ($CDCl_3$, TMS). Les glissements chimiques des différents protons ainsi que la largeur des signaux à mi-hauteur permettent d'attribuer la configuration respective de ces diols stéréo-isomères.

TABLEAU

	F (°C)	$\delta H_\alpha . 10^6$	$W_{1/2}$ (Hz)	$\delta (CH_3) . 10^6$	(a)	(b)	(c)
(I)......	90	3,69 (*m*)	9	0,96 (*d*), J = 5,5 Hz	3 623	3 596*	27
(II)......	122	3,36 (*m*)	16	0,92 (*d*), J = 2,5 Hz	3 635	3 603	32
(III)......	87	{ 3,91 (*m*) { 3,54 (*o*)	8 21	0,90 (*d*), J = 2,5 Hz } 0,85 (*d*), J = 5,5 Hz }	3 630	3 593	37

m : multiplet; *d* : doublet; * : épaulement; *o* : octet.
(a) ν (OH) libre (cm^{-1}); (b) ν (OH) lié (cm^{-1}); (c) Δν (cm^{-1}) ± 0,5.

La configuration du diol (I) est établie en se référant à l'orientation équatoriale des deux protons H_α, celle du diol (II) par leur orientation



axiale et celle du diol (III) par leurs orientations contraires (axiale et équatoriale).

3. INFLUENCE DES GROUPEMENTS MÉTHYLE SUR LA GÉOMÉTRIE DU CYCLOHEXANE. — Les effets conformationnels des groupements méthyle sur la géométrie du cyclohexane sont évalués en se basant sur l'intensité de la liaison hydrogène qui s'établit entre les groupements hydroxyle. La règle de Kuhn modifiée par Brutcher et Bauer ([4]) permet, en effet, de calculer la valeur de l'angle θ formé par les liaisons C—O, en fonction de Δν = ν (OH) libre-ν (OH) lié. La valeur de θ obtenue pour les diols (II) et (III) est comparée à celle des cyclohexanediols-1.2.

Diméthyl-4-t, 5-c cyclohexanediol-1-r, 2-t (II). — La valeur Δν (32 cm^{-1} ± 0,5), proche de celle du cyclohexanediol - 1.2 - *trans* [Δν = 31 cm^{-1} ± 0,5 ([5])] et la valeur de θ = 81° ± 2 qui en découle selon ([4]) montrent que la géométrie cyclohexanique est pratiquement la même pour ces deux composés. Il s'agit donc d'une conformation chaise plus aplatie (φ = 39°) que celle du cyclohexane lui-même [φ = 54,5° ([6])].

Il apparaît ainsi que l'introduction de groupements méthyle diéquatoriaux vicinaux ne modifie pas la géométrie du cyclohexanediol-1.2-*trans*. Les groupements OH s'opposent en effet, par transmission conformationnelle ([7]) à l'éloignement des CH_3 que l'on pouvait attendre en raison de leur interaction gauche et de l'aplatissement de la chaise cyclohexanique ([8]).

IIIa IIIb

Ia Ib

Diméthyl-4-c, 5-t cyclohexanediol-1-r, 2-c (III). — De la valeur $\Delta\nu$ ($37\ cm^{-1} \pm 0{,}5$), l'angle θ calculé pour le diol (III) est de $72° \pm 2$. Il s'avère supérieur à celui du cyclohexanediol-1.2-*cis* [$\theta = \varphi = 67{,}5°$, $\Delta\nu = 39{,}5\ cm^{-1} \pm 0{,}5$ ([5])]. Il s'agit d'une conformation chaise plissée par rapport à la conformation chaise théorique du cyclohexane.

La présence des groupements méthyle diéquatoriaux vicinaux modifie donc la géométrie du cyclohexanediol-1.2-*cis*. L'éloignement des groupements OH s'associe, en effet, par transmission conformationnelle à celui des CH_3. Il en résulte un plissement du cycle hexanique supérieur à celui du cyclohexanediol-1.2-*cis*.

Diméthyl-4-c, 5-t cyclohexanediol-1-r, 2-t (I). — La spectrométrie infrarouge met en évidence en dilution infinie une bande ν (OH) lié intramoléculaire impliquant éventuellement la participation de la conformation inverse du type (I *b*) à l'équilibre conformationnel de ce diol.

La valeur $\theta = 90^o$ issue de $\Delta\nu$ n'est pas incompatible avec une conformation twist-chaise du cycle hexanique dans (I *b*). Toutefois, l'orientation moyenne équatoriale des protons H_α ($W_{1/2} = 9$ Hz) montre que le taux de participation de la conformation I *a* est important

En conclusion, l'influence des groupements CH_3 de configuration *trans*-1.2 sur la géométrie cyclohexanique des diméthyl-4.5 cyclohexane-diols-1.2 peut s'interpréter pour deux stéréo-isomères (II, III) par des effets de transmission conformationnelle opposés (II) ou associés (III) des groupements CH_3 et OH.

Par ailleurs, la présence inattendue d'une liaison hydrogène pour le stéréo-isomère (I) laisse supposer une hétérogénéité conformationnelle de ce diol.

(*) Séance du 15 janvier 1973.

(1) Avec la collaboration technique de M. A. Contastin.

(2) R. Granger, J. P. Chapat, F. Simon, P. Joyeux et J. C. Rossi, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1799.

(3) T. Cohen et T. Tsuji, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1681.

(4) F. V. Brutcher Jr et W. Bauer, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2236.

(5) L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2492.

(6) M. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1181.

(7) R. Bucourt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1262; R. Bucourt et D. Hainaut, *Ibid.*, 1965, p. 1366.

(8) J. P. Aycard, H. Bodot et R. Lauricella, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3516.

Laboratoire
de Chimie organique pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie
et Institut européen
des Sciences pharmaceutiques industrielles,
15, *avenue Charles-Flahault,*
34060 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Autoassociation des bases pyrimidiques et vibrations de valence des liaisons* NH_2 *et* NH. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Rolland** et **René Freymann**, présentée par M. René Lucas.

Étude des vibrations de valence des liaisons NH (et ND) par absorption infrarouge (5 000-2 000 cm^{-1}), à 300 et 80 K. Examen, à l'état solide, des cytosine, uracile, thymine et de leurs dérivés deutériés et méthylés. Relations avec les données de diffraction X.

Nous avons essayé d'apporter de nouvelles données spectroscopiques sur le mécanisme des liaisons hydrogène A—T ou G—C (existant dans les acides nucléiques). Plusieurs auteurs (¹) avaient surtout examiné les spectres de vibration de *solutions dans* D_2O (*à* 300 K); c'est également des solutions d'ARN dans D_2O que nous avions examinées tout d'abord pour des composés préparés par M. et M. Beljanski (²). Mais les données structurales de *diffraction X* (³) sont caractéristiques de l'état solide et non des solutions.

Des quelques données infrarouges antérieures [(¹), (⁴)] nous retiendrons surtout celles de Lord et coll. (⁴ᶜ) sur les solutions dans $CDCl_3$; nous les avons complétées et développées par :

1° Étude détaillée des spectres de *solides* (« Perkin-Elmer » 125).

2° Examen à 300 et 80 K (effet de la température sur les liaisons hydrogène intermoléculaires).

3° Comparaison des vibrations de valence de NH_2 ou NH (ND_2 ou ND) *libres* ou *liés* (C, T, U) (nous ne parlerons pas ici des vibrations de CH).

4° Effet du remplacement, dans la liaison NH, de H par CH_3 ou C_2H_5.

Les spectres complets, de 4 000 à 400 cm^{-1} (hydrogénés ou deutériés) feront l'objet d'un Mémoire ultérieur de l'un de nous (J. P. L. R.).

1. Représentation condensée des divers types d'autoassociation. — Pour faciliter la représentation des divers types de liaisons hydrogène

intramoléculaires, nous proposons l'emploi des *notations condensées* du tableau I :

TABLEAU I

	a	b	c	d
1)	–N(H)H	–N(**H**)D	–N(H)**D**	–N(D)D
2)	–N(H)–H···O	–N(D)–**H···O**	–N(**D···O**)–H	–N(**D···O**)–D
3)	–N(H···O)–H···O	–N(D···O)–**H···O**	–N(**D···O**)–H···O	–N(D···O)(D···O)
6)	>N–H···O			>N–D···O
4)	–N(H)–H···N	–N(D)–**H···N**	–N(**D···N**)–H	–N(D···N)–D
5)	–N(H···N)–H···N	–N(D···N)–H···N	–N(**D···N**)–H···N	–N(D···O)–D···N
7)	>N–H···N			>N–D···N
8)	⩾N–H			⩾N–D

2. SPECTRES INFRAROUGES ET DIFFRACTION X. — La figure 1 rassemble les spectres à 300 et 80 K de bases pyrimidiques (sauf ceux de l'uracile qui seront donnés par ailleurs), avec les notations condensées permettant l'attribution des bandes.

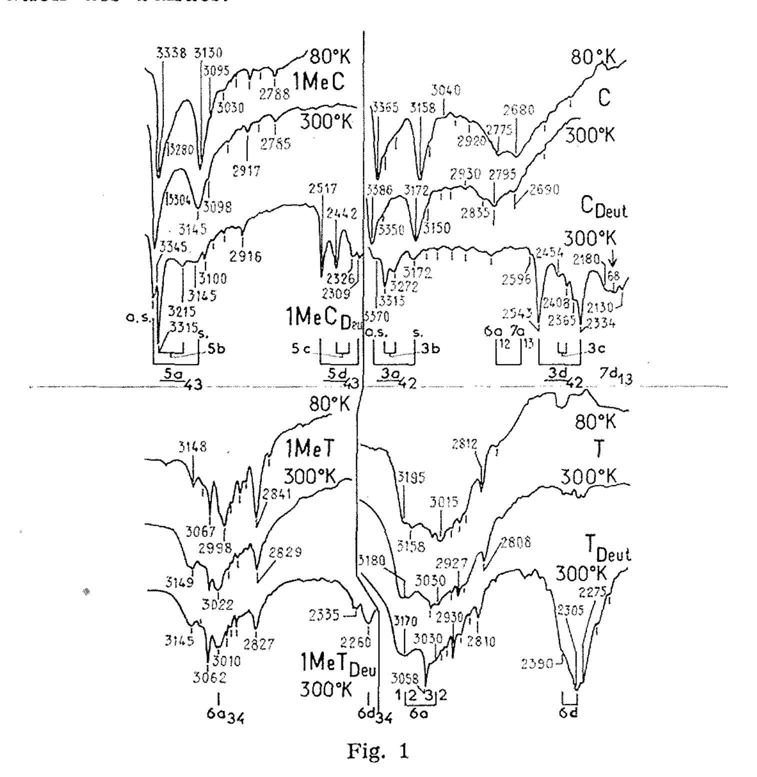


Fig. 1

1° La figure 2 précise (d'après la figure 1) : La formule développée d'autoassociation, la notation condensée correspondante, les distances déduites de la diffraction X, les fréquences antisymétriques ν_a et symétriques ν_s du solide.

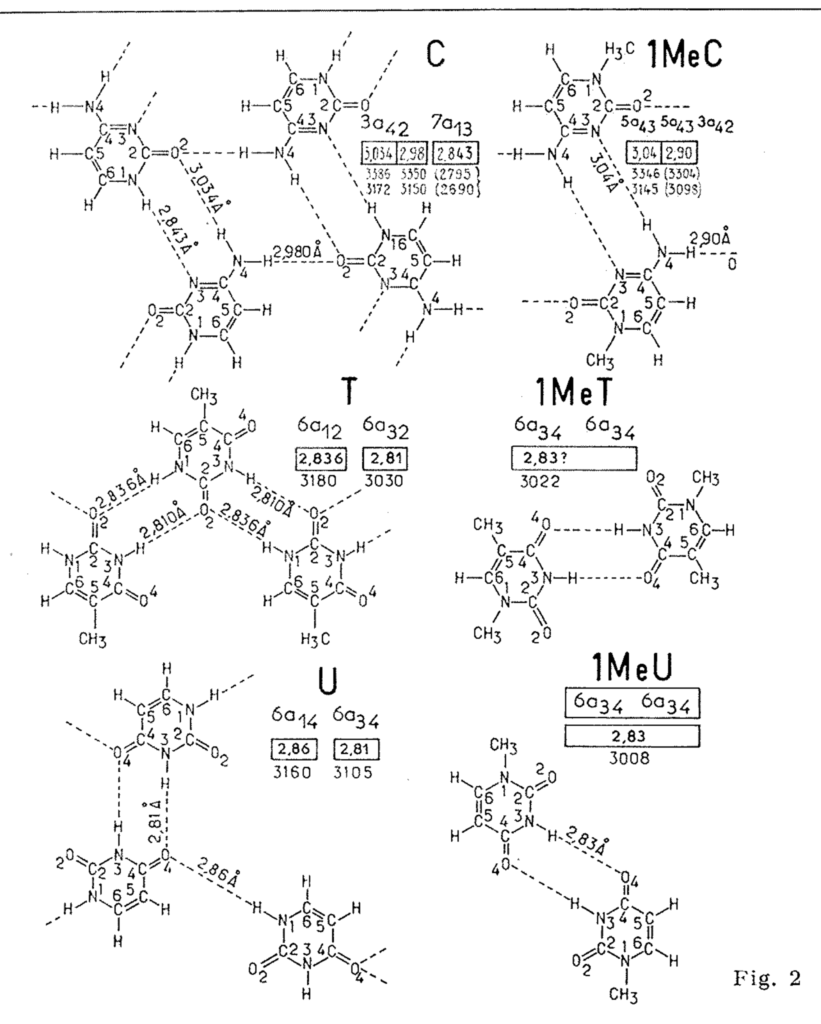


Fig. 2

2° A l'aide des figures 1 et 2, nous avons pu relier qualitativement les fréquences infrarouges (que nous avons déterminées) aux distances interatomiques fournies par la diffraction X ([3]). Dans une Note ultérieure, ces données sur les bases pyrimidiques figureront sur une courbe unique, jointes aux données sur les bases puriques et leurs complexes, ainsi que les valeurs rassemblées dans le tableau II [molécules à l'état libre (matrice ou solution) et à l'état associé (solide)] :

TABLEAU II

				ν_0 *libre*		ν_0 *solide*
(5, 6)	Urée hexagonale...	2,93-3,04 Å	**1** *a*	3 548-3 440	**3** *a*	3 410-3 383 (3 250-3 224)
(5, 6)	» quadratique..	2,99-3,03 Å	**1** *a*	3 548-3 440	**3** *a*	3 440-3 340
(5, 6)	Acétamide........	2,86 Å	**1** *a*	3 557-3 436	**3** *a*	3 370-3 180
(4 *c*)	9-éthyladénine....	–	**1** *a*	3 527-3 416	**5** *a*	3 288-3 110
(4 *c*)	1-cyclohexyluracile.	~2,83 (?)	**8** *a*	3 395	**6** *a*	~3 008

En résumé : En adoptant les données des diagrammes X, nous pouvons proposer les attributions des vibrations de valence NH_2 ou NH liés pour les bases pyrimidiques. Inversement, dans une prochaine Note sur les bases puriques (A, G, ...) faute de données de diffraction X, c'est à l'absorption infrarouge que nous demanderons d'apporter des données structurales. Enfin, dans une prochaine publication nous examinerons les complexes A—T (ou G—C), en confrontant les résultats de l'infrarouge et des rayons X : cela nous permettra de confirmer les données de Mathews et Rich (et non celles de Hoogsteen).

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) T. S. Shimanouchi, M. Tsuboi et Y. Kyogoku, *Advance in Chemical Phys.*, 7, (Duchesne), Interscience Publ., 1964, p. 435; G. J. Thomas, *Biopolymers*, 7, 1969, p. 325.

(2) J. P. Le Rolland, *Diplôme d'Études*, Paris, 1971.

(3) K. Hoogsteen, *Molecular Associations in Biology*, Academic Press, New York, 1968, p. 21.

(4) (*a*) C. L. Angell, *J. Chem. Soc.*, 4, 1961, p. 514; (*b*) R. M. Hamlin, R. C. Lord, et A. Rich, *Science*, 10, 1965, p. 1734; (*c*) Y. Kyogoku, R. C. Lord et A. Rich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 496; (*d*) Y. Kyogoku, S. Higuchi et M. Tsuboi, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 969; (*e*) H. Susi et J. S. Ard, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 1549.

(5) S. T. King, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1971, p. 165.

(6) D. Brion et M. Jaffrain, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 985.

Physique expérimentale moléculaire,
11, *quai Saint-Bernard,*
Tour 22,
75005 *Paris.*

SPECTROCHIMIE. — *Réaction de l'hydrogène atomique* H (^2S) *sur le tétrachlorure de tellure. Observations spectroscopiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marteel**, **Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réaction de l'hydrogène atomique sur le tétrachlorure de tellure est à l'origine d'une chimiluminescence. Le spectre en a été analysé. La molécule Te_2 est formée dans les états électroniques AO_u^+ et BO_u^+ vibrationnellement excités ainsi que la molécule triatomique $TeCl_2$ électroniquement excité. Dans le cas de ce dernier émetteur qui n'était connu qu'en spectroscopie d'absorption, 32 nouvelles bandes sont découvertes et classées.

Introduction. — Dans le cadre d'une étude sur la réactivité des dérivés halogénés du tellure vis-à-vis des gaz activés (1), nous avons fait réagir de l'hydrogène atomique H (^2S) sur de la vapeur de $TeCl_4$.

Dispositifs expérimentaux. — La cellule utilisée pour introduire un réactif solide a déjà été décrite (1).

L'enregistrement des spectres est effectué au moyen d'un spectromètre « Coderg, M. S. V. » relié à un photomultiplicateur « E. M. I. 9558 A ». Les signaux sont enregistrés sur un appareil « Servogor, R. E. 511 ».

L'hydrogène introduit en régime dynamique dans la chambre réactionnelle est activé par une cavité résonnante (2) couplée au magnétron d'un appareil « Radarmed » (2 450 MHz, 200 W de puissance maximale).

Observations expérimentales. — Le domaine spectral exploré s'étend de 3 800 à 7 000 Å environ. Le seul effet visible de la réaction est une chimiluminescence verdâtre de faible intensité. 107 bandes ont pu être enregistrées sous une dispersion moyenne de 4 Å/mm.

Les intensités relatives des bandes ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Ceci conduit à supposer que l'émission a pour origine plusieurs systèmes électroniques appartenant soit à un même émetteur, soit à des espèces différentes. Par ailleurs, nous avons constaté la présence d'un continuum qui s'étend de 4 400 à 6 800 Å avec un maximum vers 5 270 Å. Aucune émission de raies atomiques du tellure n'est observée.

Analyse et interprétation des résultats. — Toutes les bandes observées ont pu être attribuées aux deux émetteurs Te_2 et $TeCl_2$. 30 bandes connues ont pour origine Te_2 et les autres sont attribuées à la molécule triatomique $TeCl_2$, uniquement observée en absorption jusqu'à nos jours [(3), (4), (5)], 45 d'entre elles sont connues et 32 nouvelles ont été classées dans notre travail.

Te_2. — La composition isotopique du tellure naturel est complexe et rend difficile le repérage des têtes de bandes et, de ce fait, nuit à la précision de l'analyse vibrationnelle. Il a longtemps existé des ambiguïtés sur le nombre et la nature des transitions électroniques mises en jeu. Toutefois deux systèmes, AO_u^+-XO_g^+ et BO_u^+-XO_g^+ semblent maintenant positivement identifiés ([6]).

Les transitions observées dans ce travail forment deux progressions. Elles ont toutes deux pour état inférieur le niveau $v'' = 0$ de l'état fondamental et sont issues des niveaux supérieurs $v' = 15$ à 19, 22 à 26, 28, 29, 31 à 33 de l'état AO_u^+ et des niveaux $v' = 10, 11, 14$ à 25 et 27 de l'état BO_u^+. Certaines des bandes que nous n'avons pu mesurer sont recouvertes par d'autres émissions.

TABLEAU I

Transitions du système A-X $^1A_1$ *de* $TeCl_2$ *observées dans ce travail*

	$v'_s \rightarrow$	0			1			2			3			4			5		6	7			8	9		10	11		12		13
	$v'_d \rightarrow$	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
v''_s	$v''_d \rightarrow$	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	2	0	2	0
0		x			x			x				x	x	x	x		x		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	0	0
1		x							x			x		x	x	x		x	x	x			x	x	x	x	x		x		
2		x	x			x	x	x			x												x	x		x					
3		x			x																										
4		x	0			0			0																						
5		0	0	0						0																					
6			0	0	0	0	0	0																							
7		0	0	0	0		0	0																							
8		0	0	0	0	0		0		0																					
9					0			0																							
10								0		0																					

Les nombres quantiques v'_{as}-v''_{as} sont constants et égaux respectivement à 1 et 0. Les bandes marquées d'une croix ont déjà été observées et classées par W. S. ([4]), les autres (0) sont nouvelles.

$TeCl_2$. — 77 bandes ont été enregistrées en émission. De même que pour Te_2, l'analyse vibrationnelle a été rendue difficile du fait de l'existence d'effets isotopiques.

Peu de données spectroscopiques concernant cette molécule sont connues. P. Muller et M. Wehrli ([2]) ont observé dans l'ultraviolet et ultraviolet lointain deux systèmes de bandes compris entre 2 200 et 2 050 Å pour l'un et 1840-1685 Å pour l'autre. Ces systèmes n'ont fait l'objet d'aucune analyse vibrationnelle. Un troisième système, ayant pour état inférieur l'état fondamental (X $^1A_1$) a été observé dans le visible entre 4 700 et 6 500 Å par M. Wehrli ([3]) et W. Spinnler ([4]).

Les bandes de la molécule $TeCl_2$ que nous avons enregistrées dans nos expériences appartiennent à ce système. Les fréquences de vibrations, appartenant aux deux états mis en jeu dans la transition ($A - X\,^1A_1$) sont d'après W. Spinnler [4] :

$$\nu'_{sym} = 314\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu''_{sym} = 391\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu'_{def} = 58\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu''_{def} = 71\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu'_{as} = 290\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu''_{as} = 360\ \text{cm}^{-1}.$$

Parmi les émissions que nous avons observées, 32 nouvelles bandes sont mises en évidence. Nous les avons classées à l'aide de la relation [4] :

$$\nu = 17\,223 + 314\left(v'_s + \frac{1}{2}\right) - 0,5\left(v'_s + \frac{1}{2}\right)^2 - 391\left(v''_s + \frac{1}{2}\right) + 2,5\left(v''_s + \frac{1}{2}\right)^2$$
$$+ 290\left(v'_{as} + \frac{1}{2}\right) - 360\left(v''_{as} + \frac{1}{2}\right) + 58\left(v'_d + \frac{1}{2}\right) - 71\left(v''_d + \frac{1}{2}\right).$$

D'après le classement vibrationnel de cet auteur, toutes les bandes observées dans son travail ont un état supérieur dans lequel la fréquence de vibration antisymétrique est excitée une seule fois ($v' = 1$, $v'' = 0$). G. Herzberg [7] met en doute cette affirmation. Néanmoins, aucune des bandes nouvellement identifiées ne font intervenir, à la précision de l'expérience près, d'autres niveaux vibrationnels antisymétriques. Toutefois, ν'_{sym} et ν''_{as}, ayant des valeurs relativement voisines, il peut exister pour certaines bandes une ambiguïté dans l'attribution, compte tenu de l'incidence des effets isotopiques sur la mesure des longueurs d'onde.

Nous avons consigné dans le tableau I les transitions du système (A-$X\,^1A_1$) de $TeCl_2$ observées dans la réaction de l'hydrogène atomique sur $TeCl_4$.

TABLEAU II

Classement vibrationnel des nouvelles bandes de $TeCl_2$ (données en cm^{-1}).

v'_s	v'_d	v''_d	$v''_s \rightarrow$ 4	5	6	7	8	9	10
0	0	0.......	–	15 538	–	14 842	14 472	–	–
0	0	2.......	15 766	15 390	15 054	14 709	14 339	–	–
0	2	0.......	–	15 660	15 319	14 975	14 603	–	–
1	0	0.......	–	–	15 492	15 147	14 793	14 441	–
1	0	2.......	16 110	–	15 371	–	14 667	–	–
1	2	0.......	–	–	15 605	15 258	–	–	–
2	0	0.......	–	–	15 813	15 468	15 120	14 754	14 418
2	0	2.......	16 395	–	–	–	–	–	–
2	2	0.......	–	16 270	–	–	15 226	–	14 534

Bandes 12-0/1-0/0-2 : 20 862 cm^{-1}, 13-0/1-0/0-0 : 21189 cm^{-1} (v'_s-v''_s/v'_{as}-v''_{as}/v'_d-v''_d).

Dans le tableau II, nous avons porté les nombres d'onde des nouvelles bandes, ainsi que le classement proposé.

CONCLUSION. — Nous possédons trop peu de données expérimentales, actuellement, pour déterminer le mécanisme de la réaction. On peut toutefois constater que la grande affinité de l'hydrogène pour les éléments du groupe VII B peut provoquer des arrachements successifs de chlore conduisant à la formation de la molécule $TeCl_2$ dans un état électroniquement excité et de Te_2 dans les états AO_u^+ et BO_u^+ séparés par le couplage spin-orbite important de cette molécule.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) B. VIDAL, M. P. BASSEZ et P. GOUDMAND, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 1970, p. 398.
(2) C. DUPRET, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Rev. Phys. appl.*, 5, 1970, p. 337.
(3) M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta*, 9, 1936, p. 208.
(4) W. SPINNLER, *Helv. Phys. Acta*, 18, 1945, p. 297.
(5) P. MULLER et M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta*, 15, 1942, p. 307.
(6) B. ROSEN, *Tables internationales de constantes sélectionnées, données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques*, Pergamon Press, 1970, p. 389.
(7) G. HERZBERG, *Electronic spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostand, New York, 1966, p. 608.

Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres, Centre de Spectrochimie, U. E. R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques,
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

MÉTALLURGIE. — *Structure ordonnée de la solution solide* Fe-18 at. Ge. Note (*) de MM. **Lucien Rimlinger** et **Christian Lecorre**, présentée par M. Georges Chaudron.

La microdiffraction des électrons sur lame mince d'un alliage fer-germanium à 18 at. Ge % révèle la présence d'un ordre à grande distance de type DO_3. L'environnement des atomes est précisé par effet Mössbauer.

L'alliage est préparé sous argon au four à induction à partir de fer électrolytique à 99,99 % et de germanium pour usages électroniques à 99,999 %, puis homogénéisé pendant 3 j à 800°C. La perte de masse est de 1 °/₀₀. Un recuit isotherme à 400°C pendant 10 j suivi d'un refroidissement lent à 0,6°C/mn. jusqu'à température ambiante, conduit à la

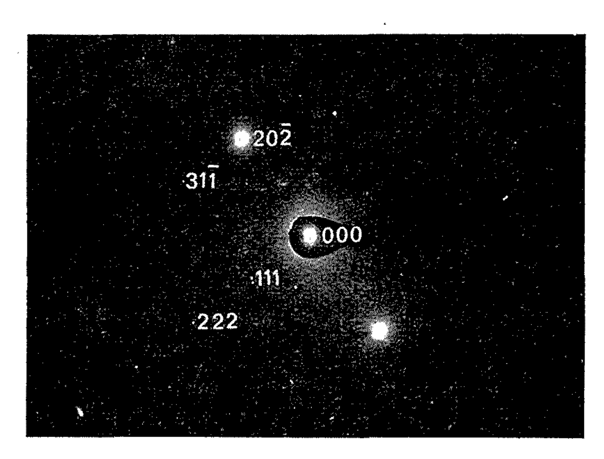


Fig. 1. — Cliché de microdiffraction des électrons. Face $(1\bar{2}1)$ Tension d'accélération 100 kV. Les tâches peu intenses sont les réflexions *de surstructure* (111), (222), $(31\bar{1})$, etc.

mise en ordre de l'alliage. Les lames ultra-minces sont obtenues par polissage électrolytique de lamelles de 5/100 mm d'épaisseur directement découpées dans le lingotin à l'aide d'une scie électrolytique.

La microdiffraction des électrons (*fig.* 1) met en évidence une surstructure de type DO_3, isomorphe de Fe_3Al et dont le paramètre cristallin mesuré à partir de clichés de diffraction des rayons X est $5{,}772_5$ Å. On observe que les intensités des réflexions de surstructure sont relativement plus grandes en diffraction des électrons qu'en diffraction X. Le fond noir de Bragg ne révèle pas de structure antiphase classique pour ce type d'alliages ordonnés ([1]). D'autre part, nous n'observons aucun aspect biphasé contrairement à ce que prévoyaient les travaux de Chessin ([2]) et de Stol'ts et Gel'd ([3]) pour la teneur de 18 at. Ge %.

Sur la figure 2, nous avons représenté le spectre Mössbauer de l'alliage à la température ambiante. Son dépouillement numérique par une technique de moindres carrés est possible en utilisant des profils lorentziens et en imposant des contraintes pour lever l'indétermination due au chevauchement de certains pics. Quatre ensembles de six pics sont observés que nous attribuons à des fers avec (0), (1, 2), (3) et (4) atomes de germanium proches voisins; les pics correspondants à des fers avec un ou deux atomes de germanium proches voisins ne peuvent pas être séparés. La structure électronique du fer est principalement déterminée par les huit proches

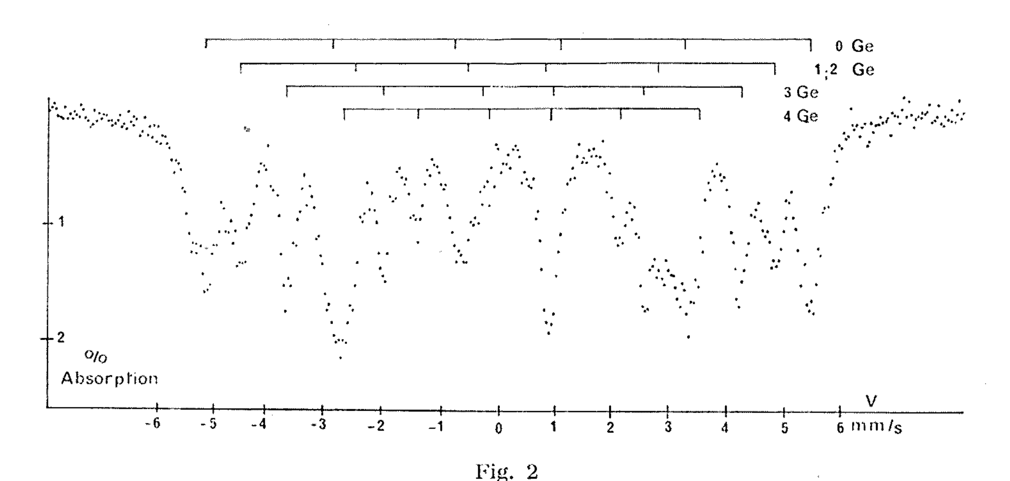


Fig. 2

Spectre Mössbauer de la solution ordonnée Fe-18 at. Fe à la température ambiante.

voisins, les couches atomiques plus lointaines contribuant à un élargissement des raies. Pour les sites (0), (1, 2), (3) et (4), les déplacements isomériques obtenus sont respectivement 0,10, 0,15, 0,26 et 0,33 ($\pm$ 0,03) mm/s, et les champs 331, 290, 247, 195 ($\pm$ 3) KO_e.

La contribution quadrupolaire très réduite (inférieure à 0,06) est comparable à celle qui est observée sur le composé $Fe_{1-x}Se$ [4]. L'accroissement du déplacement isomérique avec le nombre de germaniums voisins indique que l'augmentation des électrons $4s$ et la délocalisation des électrons d qui résulte de la formation de liaisons covalentes, sont compensées par un transfert d'électrons vers la couche $3d$ incomplète du fer.

L'effet Mössbauer ne permet pas d'atteindre directement l'ordre à grande distance de l'alliage. Nous l'avons cependant utilisé pour comparer les abondances expérimentales des différents environnements avec celles calculées pour les modèles suivants : solution totalement désordonnée, solutions ordonnées de type B_2, DO_3 et « Fe_{13} Ge_3 » [5] en fonction de leur degré d'ordre à grande distance

$$S = \frac{P_{Ge} - C_{Ge}}{1 - r} \quad (^6),$$

TABLEAU

Comparaison entre l'expérience et différents modèles de structure des abondances relatives des environnements du fer.

Critère de comparaison : la somme des carrés des écarts entre les valeurs n expérimentales et théoriques.

Sites du Fe	Expérience	Solution désordonnée S = O	Solutions ordonnées B_2 $S_{max} = 0,36$ S = 0,36	DO_3 $S_{max} = 0,72$ S = 0,72	« $Fe_{13}Ge_3$ » $S_{max} = 0,96$ S = 0,83
(0).........	42	20,5	40	39	33
(1, 2).......	18,5	63	24	19	27
(3).........	22,5	12	17	25	35
(4).........	17	3	12	16	4
(5).........	0	0,5	5	0	0,2
$\sum_{i=0}^{5}(n_{exp} - n_{th})^2$		2 795	114,5	16,5	478,5

où P_{Ge} est la probabilité de présence de l'atome Ge sur un site correct de son sous-réseau, C_{Ge} la concentration atomique en Ge et r la proportion de sites du sous-réseau considéré. Nous supposons d'autre part qu'il n'existe pas de corrélation d'ordre entre les sous-réseaux (tableau). D'après le critère de la somme des carrés des écarts, on constate que c'est effectivement l'arrangement DO_3 avec $S = 0,72$ qui donne le meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Ce travail complète la récente étude Mössbauer de Brossart et coll. (7) dans laquelle les auteurs suggèrent l'existence d'un ordre DO_3 bien que leurs données expérimentales n'aient pas déterminé explicitement ce type d'arrangement.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) L. RIMLINGER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1206.
(2) CHESSIN, *J. Phys. chem. Solids*, 24, 1963, p. 261.
(3) A. K. STOL'TS et P. V. GEL'D, *Zhur. Fiz. Khim.*, 36, 1962, p. 2400.
(4) G. A. FATSEAS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1073.
(5) P. LECOCQ et A. MICHEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1412.
(6) F. C. NIX et W. SHOCKLEY, *Rev. Mod. Phys.*, 10, 1938, p. 1.
(7) L. BROSSARD, G. A. FATSEAS, J. L. DORMANN, P. LECOCQ, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, p. 1306.

Laboratoire de Métallurgie
de l'E. N. S. M. I. M.,
associé au C. N. R. S. n° 159,
parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de la première étape de décomposition de l'austénite d'une bainite* Fe-C-Si *à* 0,9 % C *et* 3,85 % Si. Note (*) de MM. **Georges Papadimitriou**, **Raymond Courrier** et **Jean-Marie Genin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction bainitique d'un alliage Fe-C-Si entre 300 et 450°C présente un processus athermique de formation de cellules de ferrite qui s'épaississent puis coalescent en aiguilles bien avant l'apparition de carbures. Ce processus s'accompagne d'un enrichissement de l'austénite en carbone et silicium. Au dessous de 300°C, la formation de carbures à l'interface régit la cinétique.

De tout temps, le caractère hybride de la bainite a fait l'objet de multiples études [(1) à (6)]. Certains aspects : le relief de surface, la forme aciculaire de la ferrite, l'existence d'une température de déclenchement (B_s), rappellent les caractères de la martensite. D'autres : l'avancement continu de la réaction, le temps d'incubation (courbe TTT), l'existence d'une énergie d'activation, la présence de carbures, rappellent ceux d'un processus diffusionnel.

J. Pomey (7) a montré qu'une addition de silicium permet de retarder considérablement la formation de carbures sans pour autant éviter la réaction bainitique. Nous avons utilisé un alliage Fe-C-Si de teneurs pondérales 0,9 % C et 3,85 % Si préparé sous vide dans un four à induction. Une décomposition de l'austénite s'accomplit en une demi-heure pour les températures supérieures à 300°C; les carbures n'apparaissent dans l'austénite enrichie en carbone qu'après un maintien de plusieurs jours. En dessous de 300°C, la réaction est beaucoup plus lente et s'accompagne de précipitation de carbures à l'interface α-γ.

La cinétique de la transformation dans le domaine bainitique 250-450°C, s'effectue à chaque température à l'aide d'un dilatomètre à capteur de déplacement inductif associé à un pont de mesure [(8), (9)]. La décomposition de l'austénite métastable entraîne la formation de ferrite avec enrichissement simultané de l'austénite non décomposée. Ces deux phénomènes s'accompagnent d'une augmentation de volume. Les courbes de la figure 1 représentent l'évolution du degré d'avancement X à différentes températures. Elles sont dessinées séparément car celles qui sont relatives aux températures supérieures à 300°C sont pratiquement superposables. Prenant pour exemple la courbe obtenue à 348°C, nous distinguons trois parties : une partie accélérée de courte durée (OA) ou $X < 0,15$ que suit une partie linéaire (AB) caractérisée par une vitesse de réaction constante, enfin la vitesse diminue pour devenir très faible de sorte que la fin de réaction est difficile à fixer. La plupart des courbes présente un léger fléchissement qui survient au bout de 14 à 15 mn : la deuxième partie se prolonge nettement au-delà de la portion linéaire; sa fin correspond au fléchissement. La partie accélérée est absente pour les températures supérieures à 420°C.

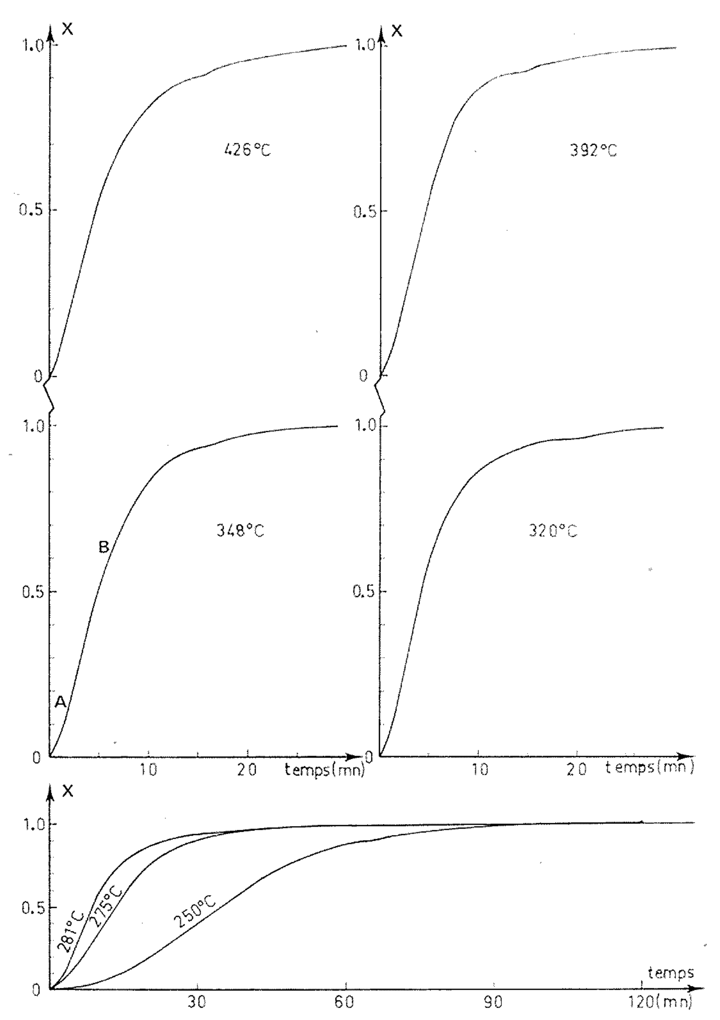


Fig. 1. — Courbes dilatométriques relatives à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$. L'état d'avancement de la réaction, à différentes températures, est donné en fonction du temps.

Explication de la Planche

Fig. 3. — Micrographie optique du produit obtenu après interruption de la réaction au bout de 2 mn à 420°C par trempe à l'eau. Outre la structure martensitique de trempe α', on remarque quelques cellules ferritiques α formées à 420°C.

Fig. 4. — Micrographie optique à faible grossissement du produit obtenu après 6 mn de maintien à 420°C. On remarque les aiguilles ferritiques en noir qui croissent à partir de joints de grains.

Fig. 5. — Micrographie optique du produit obtenu après 13 mn de maintien à 420°C. Les aiguilles ferritiques sont constituées de microcellules. L'austénite (*en clair*) est stable vis-à-vis de la trempe d'arrêt de réaction.

Fig. 6. — Micrographie électronique de l'échantillon de la figure 5. La ferrite (*en clair*) présente au bout des aiguilles massives quelques cellules isolées α.

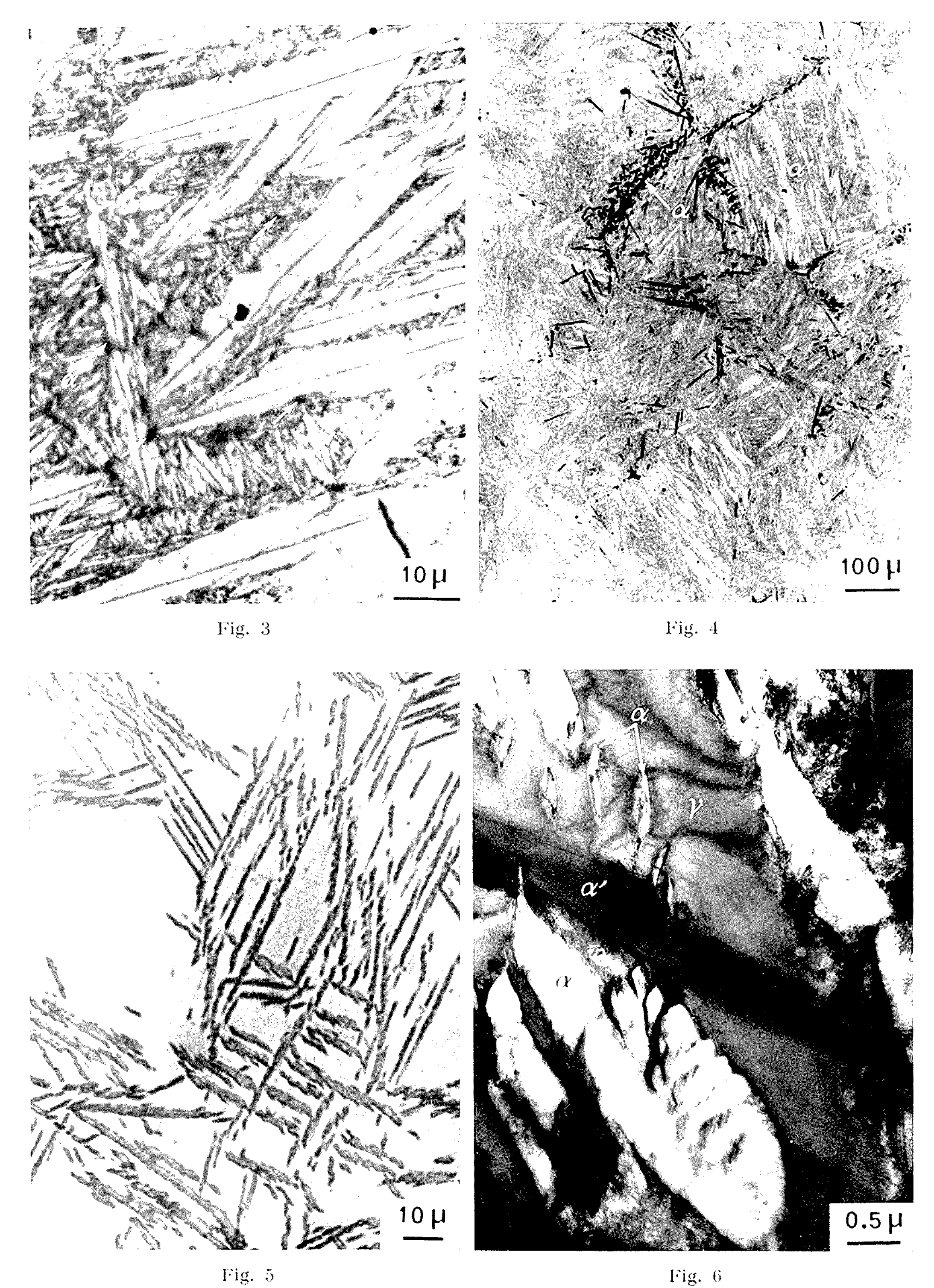


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

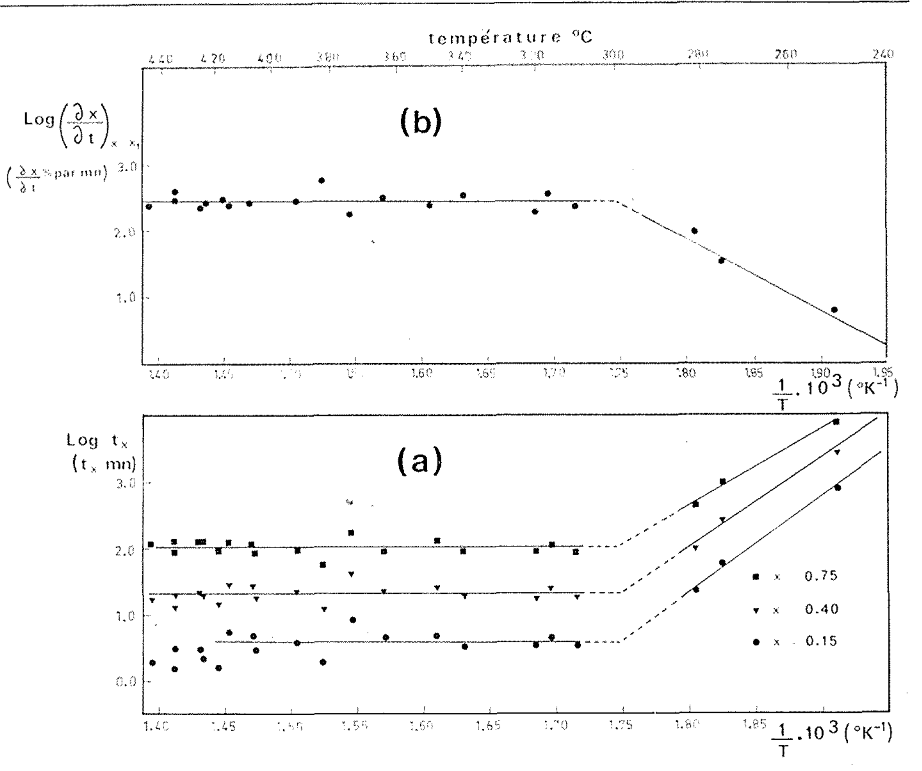


Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation du processus de la portion linéaire AB de la figure 1.

(*a*) Représentation de Log t_x en fonction de 1/T;
(*b*) Représentation de Log ($\partial x/\partial t$) en fonction de 1/T.

Les courbes satisfont à l'équation de Johnson et Mehl [10],

$$X = 1 - \exp\{-(kt)^n\},$$

liant le taux d'avancement X au temps t. La linéarisation de cette équation donne trois segments de droite de pente $n = 1{,}25$ dans le premier stade, $n = 1{,}80$ dans le second et $n = 1{,}0$ dans le troisième, lorsque la température de réaction est inférieure à 300°C. Aux températures qui lui sont supérieures, le premier stade se passe dans un temps trop court pour être observé. Quant au second stade, le coefficient moyen n égale 1,50 entre 300 et 420°C et 1,25 entre 420 et 450°C. Le troisième stade conserve le coefficient $n = 1{,}0$.

L'étude microscopique (*planche*) permet de dégager les caractéristiques suivantes : les sites de germination initiaux sont saturés, des cellules de ferrite apparaissent dans toute la masse; celles qui sont situées à proximité des joints de grain austénitique en induisent de nouvelles par « germination sympathique » [11]. Les cellules créées croissent à vitesse finie pour atteindre une taille uniforme. Des maintiens prolongés font

disparaître le caractère individuel des cellules qui se rejoignent pour donner des aiguilles massives dont le seul souvenir des cellules originelles est l'aspect indenté. La morphologie obtenue est de type Widmanstätten [12]. Si nous relions les valeurs de n aux observations microscopiques nous en déduisons les mécanismes. La première étape n'est pas un processus simple : croissance et germination se superposent. La seconde étape correspond à un processus interfacial avec saturation des sites de germination : la valeur de n entre 1 et 2 suggérerait que les sites passent des joints aux arêtes des grains d'austénite selon la température. La troisième étape ($n = 1$) correspond à l'épaississement et la coalescence par diffusion des cellules en aiguilles.

L'énergie d'activation est calculée pour le second stade de deux façons : on porte, en fonction de l'inverse de la température absolue, le logarithme du temps nécessaire pour atteindre un taux d'avancement fixé (*fig.* 2 *a*), ou bien le logarithme de la pente de la portion linéaire (*fig.* 2 *b*). Nous préférons la deuxième méthode qui élimine l'étape d'incubation. Entre 300 et 450°C, l'énergie d'activation est nulle; en dessous de 300°C elle vaut 21 kcal/mole. Les premiers et derniers stades manquent d'étendue pour qu'on puisse déterminer expérimentalement leur énergie d'activation.

Cette étude cinétique de la réaction bainitique d'alliage Fe-C-Si à 4 % Si démontre essentiellement l'existence entre 300 et 450°C, au delà de l'étape d'incubation, d'un processus athermique d'avancement par cisaillement d'un interface cohérent α-γ à vitesse finie qui s'accompagne d'une partition du carbone, mais est suivie de l'épaississement des cellules ferritiques par diffusion des atomes de fer qu'accompagne une partition du silicium. Ces deux processus expliquent le caractère hybride d'une telle bainite. L'apparition de carbures ne se fait que beaucoup plus tard. En dessous de 300°C, la diffusion du carbone dans la ferrite contrôle la réaction (20 kcal/mole); le blocage de l'interface se fait alors par précipitation de carbures.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) E. S. Davenport et E. C. Bain, *Trans. A. I. M. E.*, 907, 1930, p. 117.
(2) S. J. Matas et R. F. Heheman, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 179.
(3) T. Ko et J. A. Cottrell, *J. I. S. I.*, 172, 1952, p. 307.
(4) K. Tsuya, *J. Mech. Lab.*, 2, 1956, p. 20.
(5) C. Zener, *Trans. A. I. M. E.*, 513, 1946, p. 167.
(6) L. Kaufman, S. V. Radcliffe et M. Cohen, *Decomposition of austenite by diffusional processes*, Interscience, New York-London, 1962.
(7) J. Pomey, *Mém. scient. Rev. Met.*, 63, 1966, p. 509.
(8) M. Degois, *Thèse*, Nancy, 1962.
(9) R. Courrier, *Thèse*, Nancy, 1972.
(10) W. A. Johnson et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 416.
(11) M. I. Aaronson et C. Wells, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 1216.
(12) C. A. Dube, M. I. Aaronson et R. F. Mehl, *Rev. Met.*, 55, 1958, p. 201.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'une corrélation entre le rapport hydrophile/lipophile des résines époxydes et leur compatibilité avec le bitume routier.* Note (*) de MM. **Christian Laval** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est décrit une étude expérimentale de la compatibilité de diverses molécules époxydées avec le bitume routier de distillation directe. La caractérisation des résines époxydes par un rapport hydrophile/lipophile, analogue à celui utilisé pour déterminer l'efficacité des émulsifiants, permet de prévoir *a priori* ce type de compatibilité.

1. Introduction. — Les propriétés mécaniques remarquables des résines époxydes, leur adhésivité sur divers substrats, leur faible retrait de polymérisation, ainsi que leur bon comportement au vieillissement naturel, en font des polymères de choix pour l'élaboration de revêtements routiers spéciaux à hautes performances.

Leurs mélanges, en forte teneur (> 30 % en poids), avec des bitumes pétroliers ou des goudrons de houille peuvent, cependant, être contrariés par des phénomènes d'incompatibilité. Si le goudron, constitué pour l'essentiel de molécules aromatiques polycondensées et qui comporte de nombreux sites polaires, est compatible avec la plupart des résines époxydes, en particulier avec l'éther diglycidique du bisphénol A; le bitume, par contre, n'est pas compatible avec cette dernière et semble ne l'être qu'avec des résines époxydes à caractère non aromatique. Le bitume est, en effet, un milieu colloïdal (1) constitué de micelles de polycondensats de haut poids moléculaire (2), en suspension dans une phase huileuse comprenant surtout des molécules aliphatiques et alicycliques.

Dans le but de prévoir *a priori* la compatibilité d'une résine époxyde donnée vis-à-vis d'un bitume routier de distillation directe, nous présentons une méthode basée sur le calcul du rapport hydrophile/lipophile H. L. B. (« Hydrophilic Lipophilic Balance ») (3) de la résine considérée.

2. Résultats expérimentaux. — Nous avons examiné un ensemble d'époxydes de structures chimiques diverses mais comportant au moins deux groupements époxy-1.2 par molécule. Certains d'entre eux sont commerciaux, d'autres ont été préparés en laboratoire. L'étude de la compatibilité a été faite à partir de mélanges époxyde-bitume de teneurs supérieures à 30 % en poids d'époxyde, par des observations, soit à l'œil nu, soit par microscopie optique et électronique (4). Nous avons caractérisé chaque système binaire par un indice de compatibilité dont l'échelle est définie arbitrairement par les valeurs :

+ 10 : solubilisation totale de l'époxyde dans le bitume,

+ 5 : existence de deux phases finement dispersées,

— 5 : solubilisation partielle et précipitation,

— 10 : existence de deux phases distinctes

(des indices intermédiaires peuvent être attribués lorsque la compatibilité évolue lentement au cours du temps).

TABLEAU

N°	Résine époxyde	H. L. B. (*)
1.	Diester glycidique de l'acide linoléique dimérisé	—4,20
2.	Dioléate d'éthylène glycol bis-époxydé	—2,30
3.	Oléate d'allyle (**)	—0,10
4.	Diéther glycidique du tétrabromo-bis-phénol A	+1,10
5.	Di-undécylénate d'éthylène glycol (**)	+1,35
6.	Diéther glycidique du di-[(hydroxy)-4 cyclohexyl]-2.2 propane	+2,62
7.	Oléate d'allyle di-époxydé	+2,90
8.	Adipate de di-(époxy-3.4 métyl-6 méthylol-1 cyclohexane)	+3,00
9.	Di-undécylénate d'éthylène glycol bis-époxydé	+4,35
10.	Diéther glycidique du bis-phénol A	+5,10
11.	Diéther glycidique de l'hexane-diol-1.6	+6,90
12.	Diéther glycidique du polypropylène glycol ($n = 9$)	+7,30
13.	Diéther glycidique du butane-diol-1.4	+7,85
14.	Diéther glycidique du tétrapropylène glycol	+7,95
15.	Diester glycidique de l'acide sébacique	+8,15
16.	Diéther glycidique de l'éthylène glycol	+8,80
17.	Diester glycidique de l'acide cyclohexane 1.2-dicarboxylique	+9,10
18.	Triéther glycidique du glycérol	+9,70
19.	Diéther glycidique du tétraéthylène glycol	+9,85

(*) Nous avons attribué pour le cycle époxy-1.2, qui ne figure pas dans la liste des valeurs données par Davies, une valeur d'hydrophilie légèrement supérieure à celle du groupement éther. Ceci est justifié par les valeurs des moments dipolaires des liaisons C—O, qui sont plus élevées dans les molécules cyclisées que dans les éthers linéaires correspondants (7).

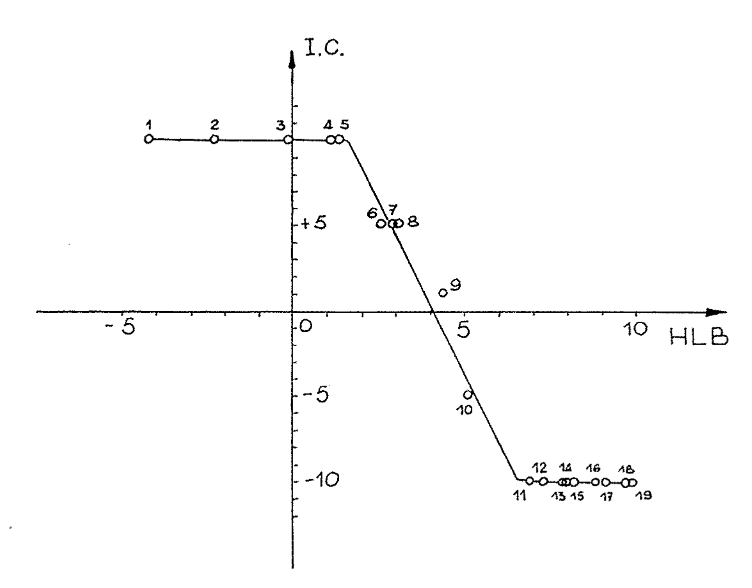
(**) Nous avons fait figurer les diesters 3 et 5, dans ce tableau, à titre de comparaison avec les molécules époxydées respectives 7 et 9.

Compte tenu du caractère colloïdal du bitume et des résultats publiés sur la compatibilité de quelques résines non aromatiques (5), nous avons été conduits à calculer, pour chaque époxyde étudié, un rapport H. L. B., selon la formule empirique de Davies (6) :

$$\text{H. L. B.} = 7 + \Sigma \text{ (valeurs des groupes hydrophiles)} - \Sigma \text{ (valeurs des groupes lipophiles)}.$$

Le tableau rassemble les valeurs ainsi calculées. Nous avons justifié l'emploi de ces rapports H. L. B. en déterminant expérimentalement les constantes diélectriques de solutions benzéniques des molécules examinées. En effet, il a été montré (8) qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme de la constante diélectrique et le rapport H. L. B. des

composés non ioniques. Nous avons vérifié cette linéarité, tout au moins en ce qui concerne les époxydes que nous avons nous mêmes préparés, en raison de leur grande pureté. Nous avons représenté sur la figure les indices de compatibilité des différents systèmes binaires, en fonction des rapports H. L. B. correspondants.



Variation de l'indice de compatibilité I. C. des mélanges époxydes/bitume routier de distillation directe, en fonction du rapport H. L. B. de l'époxyde.

3. Conclusion. — Il est possible de constater, à partir de cette figure, une excellente corrélation qui permet *a priori* de prévoir la compatibilité des résines époxydes avec les bitumes routiers courants de distillation directe. L'origine du pétrole brut a, en effet, peu d'influence sur cette corrélation. Trois zones sont ainsi mises en évidence : H. L. B. $\leq 1{,}5$: compatibilité totale; $1{,}5 <$ H. L. B. < 4 : compatibilité partielle par fine dispersion; H. L. B. ≥ 4 : incompatibilité.

Du point de vue de la réalisation des revêtements routiers, un système binaire caractérisé par un indice de compatibilité supérieure ou égal à 5, est valable à condition de choisir un agent de réticulation approprié. Dans ces conditions, les résines époxydes correspondantes doivent posséder un rapport H. L. B. $\leq 2{,}5$-3.

Par cette méthode, il semble donc que l'on puisse choisir la structure moléculaire des résines époxydes les plus appropriées pour être incorporées dans les bitumes, aux fins de revêtements en Génie civil.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) F. Nellensteyn, *Asph. Teer Strtechn.*, 35, 1935, p. 200.
(2) M. A. Bestougeff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4773.

([3]) W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 1949, p. 311.
([4]) F. X. Deloye et C. Laval, *Journal de Microscopie*, 11, 1971, p. 6.
([5]) Ministère de l'Équipement et du Logement, L. C. P. C., brevet français, nº 2.053.400, 3 juillet 1969.
([6]) J. T. Davies, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity 2nd*, London, I, 1957, p. 426.
([7]) H. Devries Robles, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, p. 184.
([8]) W. G. Gorman et G. D. Hall, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1963, p. 442.

Laboratoire Central
des Ponts et Chaussées,
Service de Chimie,
58, *boulevard Lefebvre,*
75732 *Paris-Cedex* 15
et
Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure
de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Systèmes à deux électrons. États fondamentaux. Étude de la corrélation électronique à l'aide de la densité de probabilité conditionnelle.* Note (*) de MM. **Roland Lissillour** et **Claude-Roger Guérillot**, transmise par M. Fernand Gallais.

Dans le cadre d'une étude de la fonction de paire, nous proposons une méthode de calcul de l'énergie électronique fondamentale de systèmes à deux électrons à partir de l'invariance de la densité biparticulaire sous l'échange de deux particules. On obtient des résultats meilleurs qu'avec les calculs classiques sur base identique ou même plus élaborée. Une extension aux systèmes à plus de deux électrons est envisageable.

A moins d'utiliser des fonctions explicites des distances interélectroniques [(1), (6)] c'est à partir de l'énergie Hartree-Fock, le plus souvent par une technique de perturbation [(7), (8)], que la plupart des méthodes tentent de décrire les effets de corrélation électronique. Nous nous proposons de calculer l'énergie électronique totale (non relativiste) en tenant explicitement compte de la corrélation dès le départ du calcul.

Si l'on examine l'identité fondamentale suivante :

$$\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_i;\vec{\rho}_j)\, d^1(\vec{\rho}_j) = \mathrm{d}^1(\vec{\rho}_j;\vec{\rho}_i)\, d^1(\vec{\rho}_i), \tag{1}$$

où

$d^1(\vec{\rho}_i)$ représente la densité de probabilité d'ordre 1 de la $i^{\text{ième}}$ particule;
$\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_i, \vec{\rho}_j)$ la densité de probabilité conditionnelle de la $i^{\text{ième}}$ particule; la $j^{\text{ième}}$ particule se trouvant en $\vec{\rho}_j$.

On en déduit une expression de la densité de probabilité d'ordre 1 :

$$d^1(\vec{\rho}_j) = \frac{\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_j;\vec{\rho}_i)}{\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_i;\vec{\rho}_j)}\, d^1(\vec{\rho}_i), \tag{2}$$

que l'on peut intégrer sur tout l'espace de définition, pour obtenir :

$$1 = \int d^1(\vec{\rho}_j)\, d\vec{\rho}_j = \int \frac{\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_j;\vec{\rho}_i)}{\mathrm{d}^1(\vec{\rho}_i;\vec{\rho}_j)}\, d\vec{\rho}_j\, d^1(\vec{\rho}_i) = \mathrm{A}(\vec{\rho}_i)\, d^1(\vec{\rho}_i), \tag{3}$$

d'où une valeur par point de la densité de probabilité d'ordre 1 :

$$d^1(\vec{\rho}_i) = \frac{1}{\mathrm{A}(\vec{\rho}_i)}. \tag{4}$$

Dans la cas d'un système à deux électrons, le calcul peut se conduire alors selon les étapes suivantes :

— choix d'une distribution de points $\vec{\rho}_i$ pour un électron;

— calcul pour tout $\vec{\rho}_i$, de l'énergie ε_{ρ_i} de l'autre électron (ainsi que de son énergie cinétique T_{ρ_i} et potentielle V_{ρ_i}) sur une base $\psi(\vec{\rho}_j)$ et opti-

misation de cette énergie afin d'obtenir une fonction $\psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j)$ paramétrée en ρ_i, selon

$$\left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{\vec{\rho}_j} + \frac{1}{|\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|} \right| \psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j) = \varepsilon_{\rho_i} \psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j); \tag{5}$$

— détermination des densités de probabilité :

$$d^1(\vec{\rho}_j; \vec{\rho}_i) = \psi^*_{\rho_i}(\vec{\rho}_j)\,\psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j) \qquad \text{et} \qquad d^1(\vec{\rho}_i; \vec{\rho}_j) \tag{6}$$

— intégration sur $\vec{\rho}_j$ des quantités $d^1(\vec{\rho}_j; \vec{\rho}_i)/d^1(\vec{\rho}_i; \vec{\rho}_j)$ conduisant à l'obtention de $A(\vec{\rho}_i)$ et finalement de $d^1(\vec{\rho}_i)$;

— calcul de l'énergie potentielle du système et de l'énergie cinétique d'un des électrons par de nouvelles intégrations du type :

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{V} &= \int \left(V_{\rho_i}(\vec{\rho}_j) - \frac{Z}{\vec{\rho}_i} \right) d^1(\vec{\rho}_i)\, d\vec{\rho}_i, \\ \overline{T}_j &= \int T_{\rho_i}(\vec{\rho}_j)\, d^1(\vec{\rho}_i)\, d\vec{\rho}_i; \end{aligned} \right. \tag{7}$$

— calcul de l'énergie cinétique de l'autre électron. $d^1(\vec{\rho}_i)$ étant nécessairement de la forme

$$d^1(\vec{\rho}_i) = \Phi^*(\vec{\rho}_i)\,\Phi(\vec{\rho}_i)$$

on peut alors calculer l'énergie cinétique du $i^{\text{ième}}$ électron selon

$$\overline{T}_i = \int \Phi^*(\vec{\rho}_i) \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \Phi(\vec{\rho}_i)\, d\vec{\rho}_i, \tag{8}$$

pour obtenir l'énergie totale.

Le choix d'une telle méthode nécessite de nombreuses résolutions numériques. Ainsi les formules (3), (7) et (8) ne peuvent se résoudre que par intégration numérique. De plus, la formule (8) de par la présence de l'opérateur ∇^2 fait appel à une dérivation numérique. En effet, la fonction $\Phi(\vec{\rho}_i)$, déduite de la densité de probabilité $d^1(\vec{\rho}_i)$, n'est connue que par points. Notre étude sera donc largement tributaire de la méthode numérique choisie et de sa précision. Il faut aussi remarquer que toutes les intégrations et dérivations ne peuvent se faire que pour une distribution unique de points alors que les fonctions à intégrer peuvent largement différer et que telle distribution de points qui conduit à un ensemble d'intégrations précises peut donner de médiocres résultats quant à la dérivation. Aussi, une fois choisie une méthode classique de dérivation en cinq points, la méthode d'intégration de Gauss, avec point milieu variable [9] nous est apparue la plus précise et la plus souple d'emploi.

Nous donnons, ci-dessous, les résultats obtenus en appliquant cette méthode au cas de l'atome d'hélium et de quelques ions isoélectroniques, sur une base de fonctions $\psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j)$ de type 1 s :

$$\psi_{\rho_i}(\vec{\rho}_j) = \left[\frac{\zeta(\rho_i)^3}{\pi} \right]^{1/2} e^{-\zeta(\rho_i)\rho_j}. \tag{9}$$

Les énergies (notées en unités atomiques) calculées par notre méthode (sur une distribution de 40 points) sont comparées aux énergies Hartree-Fock [10], à celles obtenues en n'utilisant que des fonctions radiales [11] (limite *s*) et aux énergies expérimentales [12].

Z	Notre méthode	Méthode HF base 1 *s*	Limite *s*	Énergies expérimentales
2	—2,8907	—2,8617	—2,8790	—2,90376
3	—7,2633	—2,2364	—7,2525	—7,28049
4	—13,6408	—13,6113	—13,6268	—13,65737
5	—22,0186	—21,9862	—22,0015	—22,03584
6	—32,3915	—32,3612	—32,3763	—32,41703
7	—44,7721	—44,7361	—44,7511	—44,80246
8	—59,1508	—59,1111	—59,1260	—59,19386

Les résultats obtenus à partir d'un calcul, en demeurant assez simple, donnent une bonne approximation de l'énergie de corrélation. Nettement meilleurs que ceux obtenus sur base minimale par un calcul autocohérent, ils dépassent même les valeurs que l'on peut attendre d'une interaction de configuration classique avec des formes fonctionnelles du même type. On peut prévoir mieux tenir compte des effets de corrélation angulaire par l'emploi de fonctions de symétrie différente de la symétrie sphérique. Enfin, l'introduction de formes correlées du type de la fonction (9) dans l'expression de la fonction de paire, traitée dans le formalisme des fonctions de groupe [13] peut conduire à l'étude des systèmes à plus de deux électrons si l'on modifie l'équation (5) pour tenir compte du potentiel moyen des N-2 autres électrons.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, 54, 1929, p. 347.
(2) E. A. Hylleraas, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 1964, p. 1, Academic Press, London, New-York.
(3) T. Kinoshita, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1490.
(4) T. Kinoshita, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 366.
(5) C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1649.
(6) C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1216.
(7) L. Szasz, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 169.
(8) O. Sinanoglu, *Advances in Chemical Physics*, 2, 1964, p. 315, Wyley Interscience, New-York.
(9) A. C. Wahl et R. Land, *Int. J. Quant. Chem.*, IS, 1967, p. 375.
(10) C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs et A. W. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 186.
(11) H. L. Davis, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1827.
(12) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels I*, Circ. Nat. Bur. Std. (US) nº 467, 1949.
(13) R. Mc Weeny et B. T. Sutcliffe *Methods of Molecular Quantum Mechanics* 1969, p. 175, Academic Press London, New-York.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes,
148, *avenue du Général Leclerc,*
B. P. nº 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du complexe tétracyanoquinodiméthane, diméthyl-*1.2 *N-éthyl-benzinidazolium,* $(TCNQ)_2^-$ (Di-Me-1.2 N-Et—Bz)$^+$. Note (*) de MM. **Daniel Chasseau**, **Jacques Gaultier**, **Christian Hauw** et **Joël Jaud**, présentée par M. Jean Wyart.

Toute modification, même légère, du cation dans les sels semi-conducteurs du tétracyanoquinodiméthane change de façon plus ou moins marquée les propriétés conductrices [1]. L'explication est fournie par les différences qui apparaissent dans l'organisation des anions et des cations dans le cristal. C'est ce que montre l'analyse présentée ci-dessous, de la structure du (diméthyl-1.2 N-éthyl-Bz)$^+$ $(TCNQ)_2^-$ comparée à celle du (méthyl-1 N-éthyl-Bz)$^+$ $(TCNQ)_2^-$ [2]. Les cristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus à partir d'une solution du complexe dans l'acétonitrile. La mesure des intensités des taches de diffraction a

Tableau

Coordonnées atomiques (R = 0,051)

	x	y	z		x	y	z
C (1)..	—0,02447	0,02443	0,12238	N (25).	0,49825	0,73510	0,49907
C (2)..	0,05613	0,12913	0,25740	C (26).	0,53176	0,92000	0,63168
C (3)..	0,12663	0,05433	0,27409	C (27).	0,49508	0,27573	0,16799
C (4)..	0,12365	—0,13076	0,15901	C (28).	0,45019	0,22198	—0,00471
C (5)..	0,04315	—0,23382	0,02601	C (29).	0,60129	0,61611	0,40773
C (6)..	—0,02787	—0,16064	0,00715	C (31).	—0,01855	0,02505	0,62367
C (7)..	—0,09680	0,10247	0,10479	C (32).	0,06305	0,12278	0,75697
C (8)..	0,19678	—0,20563	0,17722	C (33).	0,13234	0,04351	0,77138
C (9)..	—0,17840	0,00403	—0,02888	C (34).	0,12612	—0,14183	0,65320
C (10).	—0,09445	0,28687	0,21626	C (35).	0,04477	—0,23977	0,51994
C (11).	0,27644	—0,10078	0,30864	C (36).	—0,02469	—0,16045	0,50504
C (12).	0,19603	—0,39019	0,06388	C (37).	—0,09038	0,10661	0,60788
N (13).	—0,24461	—0,06982	—0,13269	C (38).	0,19783	—0,22549	0,66908
N (14).	—0,09414	0,43372	0,30359	C (39).	—0,17248	0,01182	0,47626
N (15).	0,33961	—0,01514	0,41393	C (40).	—0,08677	0,29103	0,72211
N (16).	0,19485	—0,53744	—0,02805	C (41).	0,28031	—0,13390	0,80423
C (17).	0,42946	0,67095	0,45528	C (42).	0,19237	—0,40987	0,55083
C (18).	0,37556	0,75482	0,51549	N (43).	—0,23937	—0,05898	0,37389
C (19).	0,31279	0,64924	0,44322	N (44).	—0,08697	0,43774	0,80878
C (20).	0,30426	0,46867	0,31738	N (45).	0,34823	—0,06359	0,91330
C (21).	0,35775	0,38580	0,25732	N (46).	0,18990	—0,55833	0,45742
C (22).	0,42034	0,49166	0,32896	N (96).	0,56913	0,33911	—0,12670
N (23).	0,48380	0,45223	0,29846	C (97).	0,62591	0,42367	0,00676
C (24).	0,52906	0,60128	0,40201	C (98).	0,69548	0,54387	0,17956

été réalisée avec un diffractomètre de type « Siemens ». Les paramètres de la maille triclinique sont :

$a = 20,199 \pm 0,005$ Å, $b = 11,238 \pm 0,005$ Å, $c = 13,086 \pm 0,005$ Å,
$\alpha = 136,22 \pm 0,03°$, $\beta = 126,81 \pm 0,03°$, $\gamma = 69,00 \pm 0,03°$.

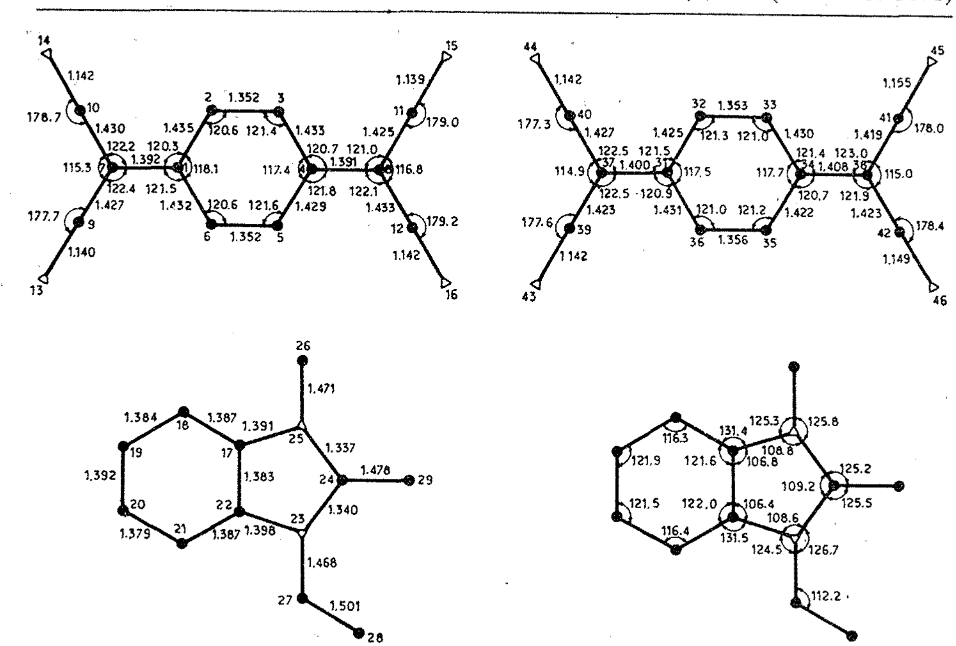


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

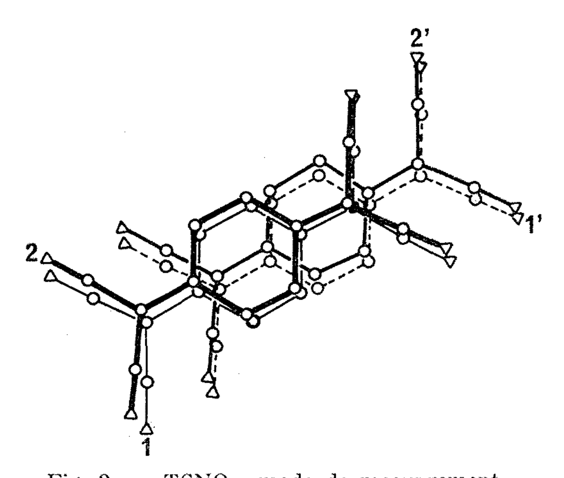


Fig. 2. — TCNQ : mode de recouvrement.
Les plans 1 et 2 sont sensiblement parallèles entre eux (1,04°) et perpendiculaires à l'axe z.

Le groupe de symétrie est P $\bar{1}$. La densité calculée à partir de cette maille est 1,272 g.cm^{-3} pour un groupe benzimidazole, deux groupes TCNQ, et une molécule d'acétonitrile dans l'unité asymétrique.

Les conformations des principaux groupes atomiques ne sont pas différentes de celles observées dans le sel homologue décrit précédemment. Les deux groupes TCNQ indépendants ont un caractère quinonique équivalent ne permettant pas de distinguer anion et molécule et présentent

des écarts significatifs à la symétrie plane. Le noyau benzinidazole adopte une symétrie de type $m.m$ qui s'accompagne d'un pincement marqué du cycle phényl au niveau des carbones C (18) et C (21).

Les groupes TCNQ s'empilent en colonnes selon le mode de recouvrement habituel dans ces complexes. Toutefois, les trois distances inter-

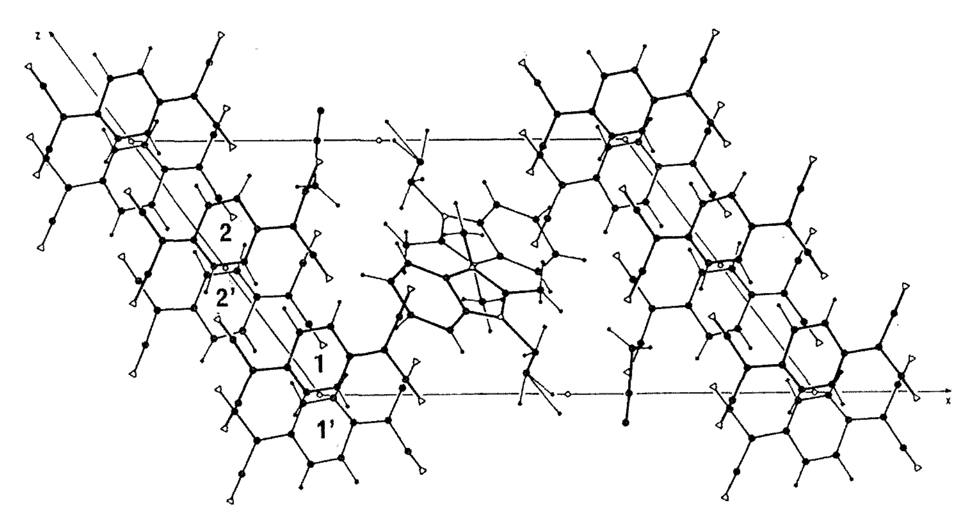


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à b.

planaires sont nettement différentes (3,38, 3,21 et 3,27 Å); elles pourraient justifier, particulièrement la distance 3,38 Å, la conductivité relativement moins élevée de ce sel :

$$\sigma = 0,07\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1} \quad \text{pour le (Di-Me-1.2 N-Et-Bz)}^{+}\ (\mathrm{TCNQ})_2^{-},$$
$$\sigma = 0,6\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1} \quad \text{pour le (Me-1 N-Et-Bz)}^{+}\ (\mathrm{TCNQ})_2^{-}.$$

Les cations dont les plans sont distants de 3,46 Å s'associent par paires, le plan des cations faisant un angle de 36° avec le plan des TCNQ. Les molécules d'acéto-nitrile n'établissent que des contacts de type Van der Waals avec anions et cations.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

(1) J. Néel et P. Dupuis, *Séminaire Chim. État Sol.*, (Éd. J. P. Suchet), Masson et Cie, Paris, 1972.

(2) D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw et J. Jaud, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 661.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération*,
33405 *Talence*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination des constantes de dissociation opérationnelle de l'ériochrome cyanine* R *en fonction de la force ionique.* Note (*) de MM. **Julien F. C. Boodts** et **Waldemar Saffioti**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans l'intervalle de pH 0,50-13,60, l'ériochrome cyanine R (ECR) montre trois équilibres distincts entre quatre formes de dissociation. Ces équilibres ont été mis en évidence par trois points isobestiques dans le visible. En utilisant une méthode spectrophotométrique nous avons déterminé les constantes de dissociation opérationnelles pour quatre forces ioniques différentes.

Les colorants dérivés de l'acide triphénylméthane forment un groupe de liants organiques qui a été très utilisé en chimie analytique. Actuelle-

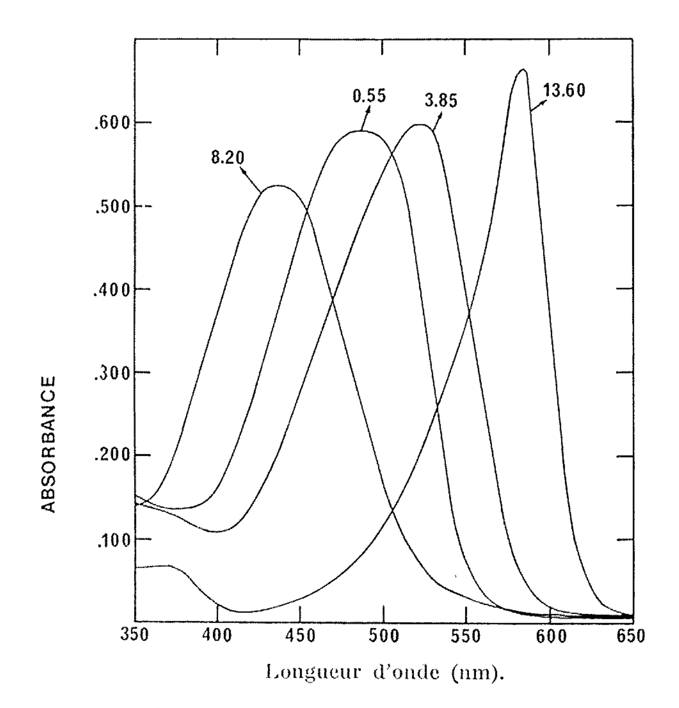


Fig. 1. — Spectres de l'ECR à 25,00 ± 0,1°C.
Concentration : $2{,}8.10^{-5}$ M (pH 0,55, 3,85 et 8,20), $1{,}2.10^{-5}$ M (pH 13,6).
Solvant : eau. Force ionique : 0,5 (NaCl). $b = 10$ mm (quartz).

ment la détermination spectrophotométrique de Al (III) par l'ECR (un des membres les plus importants du groupe) est la meilleure méthode connue (1). L'interaction entre les cations et l'ECR a été exaustivement étudiée par divers auteurs [(2), (3), (4)].

En dépit du grand nombre d'application de l'ECR, nous n'avons trouvé que deux publications qui étudient les constantes de dissociation du colorant [(2), (5)]. Étant donné qu'il existe de grandes différences entre les valeurs publiées par les auteurs cités, nous avons déterminé les constantes de dissociation opérationnelles en utilisant quatre forces ioniques différentes. La méthode spectrophotométrique présente de grands avantages par le fait que les bandes d'absorption associées aux différentes formes dissociées sont très bien séparées.

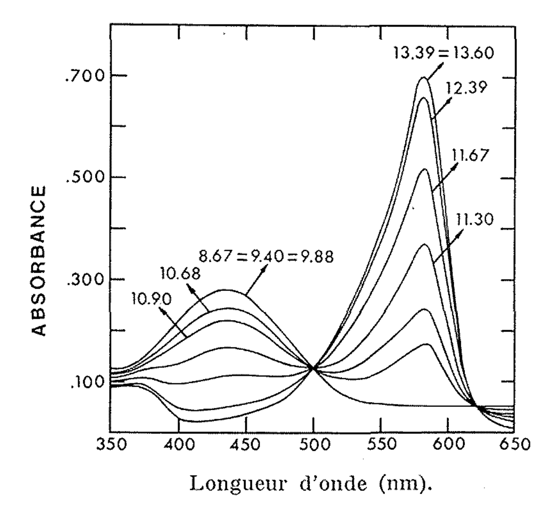


Fig. 2. — Spectres de l'ECR à 25,0 ± 0,1°C en fonction du pH (pK_3). Concentration : $1,2.10^{-5}$ M. Solvant : eau. Force ionique : 1,0 (NaCl). b = 10 mm (quartz).

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Beckman DB » à absorption linéaire; la température dans la chambre de l'instrument a été maintenue constante à 25,0 ± 0,1°C à l'aide d'un thermostat « Haake » à circulation forcée. Le pH des solutions a été mesuré au moyen d'un pH-mètre « Corning model 10 » à échelle étendue équipé d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel saturé dans laquelle le KCl a été remplacé par du NaCl. Le couple d'électrodes a été standardisé au moyen de tampons N. B. S.

Engelbrecht (6) a observé que des échantillons d'ECR de provenances diverses montrent des sensibilités différentes envers les cations. Nous avons donc pris la précaution de purifier convenablement le produit. Pour ce faire, 7,0 g du colorant (« Merck ») ont été dissous dans 100 ml d'eau désionisée et précipités avec 70 ml de HCl concentré p. a. Après filtration, le précipité a été séché sous vide d'abord sur KOH, ensuite sur P_2O_5. Ces manipulations ont été répétées quatre fois. Boodts et Soares (7) ont démontré que le produit obtenu après cette purification se

trouve sous la forme acide. Sa pureté est de 99,9 % et la teneur en sodium résiduel est inférieure à 50.10^{-6}.

Le produit séché et purifié a été utilisé pour préparer une solution 10^{-3} M. Les échantillons ont été préparés à partir de cette solution par dilution; la concentration finale du colorant est de $2,8.10^{-5}$ M (pH = 0,50-9,00) ou $1,2.10^{-5}$ M (pH = 9,00-13,60). Le pH, qui est la seule variable, a été contrôlé par des tampons de force ionique constante [8]. L'intervalle de pH qui a été couvert, va de 0,50 à 13,60 pour des forces ioniques de 0,1, 0,2, 0,5 et 1,0 (maintenues au moyen de NaCl).

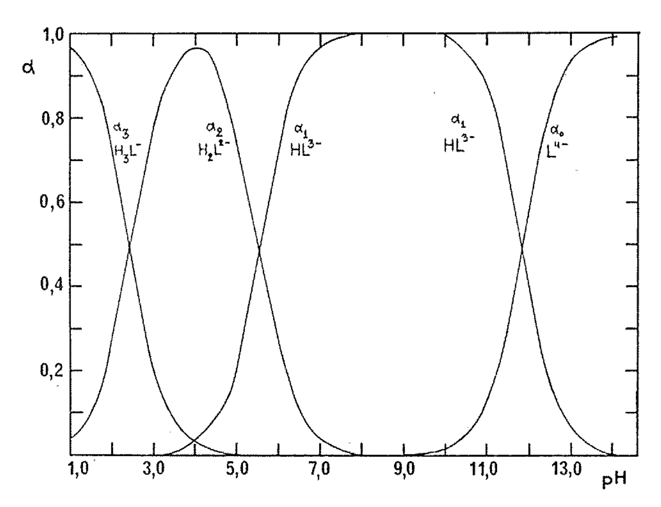


Fig. 3. — Le diagramme α de l'ECR montrant les fractions des spécimens : H_3L^- (α_3); H_2L^{2-} (α_2); HL^{3-} (α_1); L^{4-} (α_0).

Le spectre des différents échantillons a été enregistré dans la région de 350 à 650 nm (*fig.* 1). Le colorant étant instable dans les régions de pH comprises de 3,5 à 6,0 et de 10,5 à 12,5, tous les spectres ont été enregistrés immédiatement après la préparation des solutions. La figure 2 montre, d'une manière plus détaillée, l'influence du pH sur le spectre d'absorption dans le cas de la quatrième dissociation (pK_4). Les spectres, dans l'intervalle de pH utilisé, montrent quatre bandes d'absorption. Dans le tableau I, nous avons groupé les différentes formes trouvées, la

Tableau I

	λ_m (nm)	Couleur	Intervalle de pH	ε_{λ_m}
H_3L^-	480	Orangé	0,5-1,1	19 500
H_2L^{2-}	520	Rouge	3,1-4,1	22 500
HL^{3-}	436	Jaune	7,0-9,0	19 200
L^{4-}	582	Violet	$\geq$ 13,3	58 000

longueur d'onde d'absorption maximale (λ_m), l'intervalle de pH où ces formes apparaissent et le coefficient d'absorption molaire (ε_{λ_m}).

Nous avons trouvé trois points isobestiques respectivement à 500, 470 et 510 nm. Les constantes de dissociation opérationnelles ont été déterminées graphiquement à partir de l'absorption mesurée à λ_m, et du pH. Dans le tableau II nous comparons nos résultats avec ceux publiés par Suk et coll. ([5]) et Sommer et coll. ([2]).

TABLEAU II

	Ce travail				Suk et coll.	Sommer et coll.
	$\mu = 0,1$	$\mu = 0,2$	$\mu = 0,5$	$\mu = 1,0$	$\mu = 0,2$	$\mu = 0,1$
pK_1	–	–	–	–	–	–4,9
pK_2	2,43	2,33	2,20	2,10	1,83	2,23
pK_3	5,58	5,44	5,32	5,29	5,74	5,47
pK_4	11,84	11,67	11,47	11,29	11,83	11,85

En utilisant nos données ($\mu = 0,1$) nous avons construit le diagramme α (*fig.* 3).

(*) Séance du 12 février 1973.

([1]) A. I. VOGEL, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 1961, p. 792, Longmans.
([2]) L. SOMMER et KUBÁŇ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 32, 1967, p. 4355.
([3]) S. MANDAL, T. SINGH et A. K. DEY, *Rev. Chim. minér.*, 6, n° 5, 1969, p. 969.
([4]) K. N. MUNSHI, S. C. SRIVASTAVA et A. K. DEY, *J. Indian Chem. Soc.*, 45, n° 9, 1968, p. 817.
([5]) V. SUK et V. MIKEŤUKOVÁ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24, 1959, p. 3629.
([6]) R. S. ENGELBRECHT, *J. Amer. Water Works*, 60, n° 5, 1968, p. 618.
([7]) J. F. C. BOODTS et V. L. SOARES, *Ciência e Cultura*, 24, n° 7, 1972, p. 650.
([8]) G. L. MILLER et R. H. GOLDEN, *Arch. Biochem.*, 29, 1950, p. 420.

J. F. C. B. :
Département de Chimie analytique,
Faculté de Philosophie,
Sciences et Lettres
de Ribeirão Prêto, S. P.,
Brésil;

W. S. :
Département de Chimie physique,
Faculté de Philosophie,
Sciences et Lettres
de Araraquara, S. P.,
Brésil.

CHIMIE ANALYTIQUE. — (*Analyse par fluorescence* X). *Nature du fond continu au voisinage d'une raie en émission de fluorescence* X. *Application à l'élimination des différentes causes d'erreur lors du dosage de faibles teneurs en hafnium dans des oxydes de zirconium.* Note (*) de MM. **Renaud Vie Le Sage** et **Bernard Grubis**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse complète du fond continu et sa mesure précise permettent de rendre les mesures indépendantes à la fois des différences physiques dues à la préparation des échantillons et des variations de l'excitation primaire.

Nature du fond continu au niveau de la raie analysée. — En spectrométrie de fluorescence X le fond a essentiellement trois sources :

1. *Le rayonnement diffusé du tube* :

(*a*) De même énergie : il ne peut pas être éliminé car il correspond à des photons de même énergie que ceux de la raie étudiée.

(*b*) Ses harmoniques : elles correspondent à des photons d'énergie 2, 3 ou 4 fois plus élevée que celle des photons mesurés (à 50 kV les ordres supérieurs ne sont pas excités).

2. *Le rayonnement émis par l'échantillon* :

(*a*) Le rayonnement caractéristique de l'élément étudié : c'est celui qui intéresse le spectroscopiste.

(*b*) Les harmoniques d'ordre 2, 3 ou 4 d'un élément différent contenu dans l'échantillon.

(*c*) Le rayonnement de même énergie émis par un autre élément et correspondant à une raie de nature différente de celle que l'on mesure (c'est un cas d'interférence insoluble qui implique le choix d'une nouvelle raie de mesure).

3. *Le rayonnement de fluorescence parasite du cristal.*

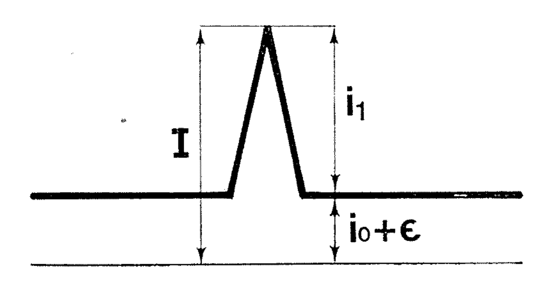
Il dépend de la nature de l'échantillon et du cristal.

Application au dosage de faibles teneurs en hafnium dans des oxydes de zirconium. — L'association systématique du zirconium et de l'hafnium dans leurs minerais et la similitude de leur structure électronique rendent leur dosage particulièrement délicat. De plus, ces deux éléments interviennent dans un rapport voisin de Hf/Zr = 0,02, ce qui implique une méthode d'analyse à la fois sensible et hautement résolutive pour doser l'hafnium.

Or ce dosage qui a intéressé de nombreux spectroscopistes [(1), (2)] est très fortement perturbé par la nature du fond au voisinage de la raie étudiée (3), de telle sorte qu'il est illusoire d'envisager un dosage correct sans éliminer, ou mesurer, ce fond.

Le dosage du hafnium par fluorescence X à l'aide d'un tube scellé implique en effet le choix de la raie HfL_α car la raie K_α du hafnium coïncide avec un fond continu dû au rayonnement blanc du tube, trop intense pour autoriser des mesures de traces. Nous avons également renoncé à mesurer la raie $L\beta_2$ excitée par un tube à anode de molybdène car sa faible intensité jointe à un fond continu assez fort, ne permet son utilisation que dans le cas, rare, de teneurs en hafnium relativement élevées.

Par contre, le choix de la raie HfL_α coïncide avec un fond dont la multiplicité des origines nécessite une analyse complète.



1. Les harmoniques d'ordre 2 (rayonnement diffusé du tube ou raie ZrK_α) sont éliminées à l'aide d'un cristal de germanium (4), les harmoniques d'ordre supérieur en discriminant sur la raie HfL_α.

2. Le rayonnement parasite du cristal, composé de photons correspondant à la transition K_α du germanium, est provoqué par le rayonnement ZrK_α de l'échantillon. Son élimination implique le recours à la discrimination d'amplitude et l'introduction d'un filtre de cuivre entre le cristal et le compteur. Ce filtre atténue très fortement la radiation GeK_α sans affecter notablement l'intensité de la raie HfL_α puisque pour GeK_α, l'épaisseur de demi-absorption (0,03 mm) correspond à une absorption de 10 % de l'intensité de HfL_α.

Cas simple : échantillons isogranulométriques, dérive de l'appareil systématiquement corrigée. — Pour chaque échantillon d'oxyde de zirconium nous avons effectué 10 mesures de 100 secondes alternativement sur le pic HfL_α et sur le fond continu, après élimination des harmoniques gênantes et du rayonnement parasite du cristal, au voisinage de la raie sur une valeur d'angle supérieure de 0,3°. Les résultats (5) sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Échantillon	I. moyenne cps/100 s	Fond cps/100 s I_0	Intensité nette cps/100 s I_1	Conc. chimie (10^{-6})	Conc. fluo. X (10^{-6})	Écart relatif (%)
1............	4 758	3 555	1203	90	85	5,5
2............	5 128	3 590	1568	122	125	2,5
3............	4 228	3 623	605	31,5	31	1,6
4............	4 537	3 606	931	63	62	1,6
5............	4 189	3 653	536	24	24	0
6............	4 900	3 515	1385	106	105	0,9
7............	4 140	3 671	469	–	18	–

La courbe donnant la variation de l'intensité nette en fonction de la concentration est linéaire; la mesure du fond étant faite à côté de la raie de mesure, elle est légèrement inférieure au fond exact, c'est pourquoi la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine.

Il s'agit cependant d'un cas idéal dans lequel nous nous sommes attachés à travailler à granulométrie et compacités constantes tout en effectuant entre chaque série de mesures une correction de la dérive de l'appareil.

CORRECTION DES VARIATIONS DUES A LA PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET A LA DÉRIVE DE L'APPAREIL. — Dans le cas de contrôles industriels l'analyse porte le plus souvent sur des échantillons pour lesquels la granulométrie, l'absorption de la matrice et l'intensité de l'excitation primaire varient.

Par un réglage approprié de la discrimination d'amplitude et l'utilisation d'un cristal analyseur de germanium, nous avons vu plus haut qu'il est possible de limiter les origines du fond continu à des photons diffusés de même énergie que ceux de la raie mesurée et, pour une faible partie, à la fluorescence propre du cristal. Outre que cette dernière contribution est très largement atténuée par les moyens signalés précédemment (discrimination d'amplitude, filtre de cuivre), on peut noter que son intensité primaire d'excitation correspond à ZrK_α et que celle-ci est pratiquement constante quand il s'agit de minerais où le zirconium intervient de façon majoritaire à des concentrations peu variables. Cette partie du fond est donc faible, sensiblement constante et indépendante des caractéristiques physiques de l'échantillon.

La hauteur totale I du pic correspondra donc à la somme $i_1 + i_0 + \varepsilon$ des hauteurs respectives du pic caractéristique, du fond continu et du pic de fluorescence du cristal. Or i_1 et i_0 correspondent, nous l'avons vu, à des photons de même énergie; ils seront donc affectés ([6]) dans les mêmes proportions par les variations de granulométrie, de compacité, de répartition du liant et d'intensité d'excitation primaire du tube. Le rapport i_1/i_0

sera donc indépendant des caractéristiques physiques et, puisque le hafnium est très dilué dans une matrice riche en zirconium, proportionnel à la concentration c du hafnium.

On peut donc utiliser le rapport i_1/i_0 lorsqu'on ne sera pas sûr de contrôler dans des limites raisonnables la dérive de l'appareil et la préparation de l'échantillon.

Dans tous les cas la détermination, l'élimination et (ou) l'utilisation du fond au voisinage d'une raie caractéristique détermineront directement la validité et la précision des mesures effectuées.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) *Voir* notamment A. Schriver, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 917-924.
(2) G. Vos, *Anal. Chim. Acta*, 47, 1969, p. 243.
(3) J. Florestan et M. Neuilly, *Bull. G. A. M. S.*, 1963, p. 87.
(4) B. Grubis, *Méthodes physiques d'analyse*, 5, n° 2, juin 1969, p. 196.
(5) *Conditions opératoires :* Tube Au 50 kV 40 mA. Cristal : germanium. Compteur à scintillation. Discrimination d'amplitude : 30 %. Filtre de cuivre de 0,03 mm devant l'entrée du compteur. Raie de mesure Hf L_α.
(6) P. Blanquet, *Thèse*, Paris, 1966.

R. V. Le S. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris;*

B. G. :
Compagnie générale de Radiologie,
48, *boulevard Galliéni,*
92130 *Issy-les-Moulineaux.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés magnétiques de l'oxyde mixte* $EuYb_2O_4$. Note (*) de MM. **Olivier de Pous, Louis Albert** et **Jean-Claude Achard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau composé de l'europium divalent $EuYb_2O_4$ a été préparé. Il cristallise dans le système orthorombique, les paramètres de la maille sont : $a = 9{,}98$ Å, $b = 11{,}80$ Å, $c = 3{,}366$ Å. La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie Weiss entre 100 et 300 K; un ordre magnétique apparaît à 11 K.

1. Préparation. — Les oxydes mixtes de terres rares de type AB_2O_4 sont, en général, formés par l'union d'un sesquioxyde de terre rare (cation trivalent) et d'un oxyde alcalinoterreux (cation divalent). Le protoxyde d'europium EuO, dans lequel l'europium est divalent peut se substituer à l'oxyde alcalinoterreux et former des composés de même type. C'est à cette classe de composés qu'appartient l'oxyde mixte $EuYb_2O_4$.

La préparation du protoxyde d'europium et la combinaison des deux oxydes s'effectuent simultanément; l'ytterbium métallique jouant le rôle de l'agent réducteur. La réaction globale

$$3\,Eu_2O_3 + 2\,Yb + 5\,Yb_2O_3 = 6\,EuYb_2O_4 \qquad \text{(I)}$$

se décompose ainsi :

$$3\,Eu_2O_3 + 2\,Yb = EuYb_2O_4 + 5\,EuO, \qquad \text{(II)}$$

$$5\,Yb_2O_3 + 5\,EuO = 5\,EuYb_2O_4. \qquad \text{(III)}$$

Le mélange des sesquioxydes d'europium et d'ytterbium, soigneusement dégazés, et l'ytterbium métallique sont placés en proportions stœchiométriques dans une nacelle de tantale scellée sous atmosphère d'argon purifié.

L'échantillon est maintenu une centaine d'heures à 1100°C, un broyage intermédiaire effectué après 50 h permet d'homogénéiser le mélange. Le produit obtenu, de couleur rouge brique, est monophasique.

Les raies du diagramme de diffraction X effectué à l'aide d'une chambre de Guinier sur un échantillon polycristallin, ont été indexées en totalité à partir d'une maille orthorhombique de paramètres : $a = 9{,}98 \pm 0{,}01$ Å, $b = 11{,}80 \pm 0{,}01$ Å, $c = 3{,}366 \pm 0{,}005$ Å.

Le composé $EuYb_2O_4$ étant supposé isomorphe de l'oxyde mixte $SrYb_2O_4$ [1], nous avons calculé, en utilisant le programme établi par K. Yvon [2], les distances réticulaires et les intensités correspondant au composé $EuYb_2O_4$. Pour effectuer ce calcul, nous avons pris les positions atomiques occupées par les ions dans la maille du composé $SrYb_2O_4$ [1]

appartenant au groupe d'espace P *n a m*. Le tableau permet de comparer les valeurs calculées et les valeurs observées. L'accord satisfaisant existant entre les deux séries de valeurs justifie l'hypothèse.

TABLEAU

h k l	*dhkl* observés	I (*) observés	*dhkl* calculés	I calculés	*h k l*	*dhkl* observés	I (*) observés	*dhkl* calculés	I calculés
2 0 0...	5,00	ff	4,990	28,0	2 6 1...	1,607	f	1,607	45,8
2 2 0...	3,81	f	3,810	70,2	5 3 1...	1,575	f	1,573	24,6
0 1 1...	3,24	m	3,236	92,1	4 6 0...	1,542	f	1,544	25,1
1 1 1...	3,077	m	3,079	74,1	4 5 1...	1,528	f	1,527	24,0
0 4 0...	2,942	F	2,950	452,7	1 7 1...	1,490	f	1,490	23,8
3 2 0...	2,900	F	2,897	1000,0	6 1 1...	1,480	ff	1,479	14,3
1 4 0...	2,830	F	2,829	641,2	0 8 0...	1,475	f	1,475	25,1
1 2 1...	2,806	F	2,805	678,9	0 4 2...	1,462	m	1,461	113,7
2 0 1...	2,790	m	2,790	329,9	1 8 0...	1,456	f	1,459	38,1
2 1 1...	2,720	f	2,715	71,4	3 2 2...	1,455	m	1,455	259,9
1 3 1...	2,480	m	2,477	184,6	6 4 0...	1,449	m	1,449	114,1
3 1 1...	2,320	m	2,319	73,9	4 6 1...	1,403	f	1,403	34,0
4 2 0...	2,295	f	2,298	29,9	3 7 1...	1,373	f	1,372	23,8
2 3 1...	2,280	f	2,275	21,1	4 2 2...	1,358	ff	1,357	9,6
3 2 1...	2,195	ff	2,196	13,2	3 8 0...	1,348	ff	1,348	3,5
1 4 1...	2,167	f	2,165	57,4	1 8 1...	1,338	f	1,338	30,1
3 3 1...	2,028	F	2,027	81,9	2 8 1...	1,305	f	1,304	34,5
2 4 1...			2,027	288,5	5 6 1...	1,294	f	1,293	37,0
4 0 1...	2,005	m	2,004	177,5	7 4 0...	1,282	m	1,283	15,8
4 1 1...	1,978	f	1,976	66,8	7 2 1...			1,281	66,6
0 5 1...	1,932	f	1,932	42,1	1 6 2...	1,268	ff	1,268	2,2
2 6 0...	1,830	m	1,829	79,7	6 5 1...	1,260	f	1,260	24,0
2 5 1...	1,802	f	1,802	44,4	7 3 1...	1,247	f	1,245	20,5
3 6 0...	1,692	F	1,693	146,4	2 6 2...	1,238	f	1,238	44,0
0 0 2...	1,683	F	1,683	149,8	3 6 2...	1,194	m	1,193	95,8
1 6 1...	1,673	m	1,674	139,3	4 8 1...	1,187	f	1,188	31,0
6 0 0...	1,663	m	1,663	112,0	5 8 0...	1,186	f	1,186	27,4
4 4 1...	1,658	m	1,657	169,6	6 0 2...	1,184	m	1,183	75,7
5 2 1...	1,649	m	1,648	139,0					

(*) Abréviations : F, Fort; m, moyen; f, faible; ff, très faible.

2. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — La mesure de la susceptibilité de l'oxyde mixte $EuYb_2O_4$ effectuée entre 300 et 77 K montre qu'elle varie selon une loi de Curie-Weiss. La valeur de la constante de Curie moléculaire est de 12,35, celle de la température de Curie paramagnétique est de — 22 K (*fig.* 1). La valeur de la constante de Curie, calculée à partir des moments magnétiques des ions libres [4,54 μ_B pour Yb^{3+} et 7,94 μ_B pour Eu^{2+}] est de 13,03. L'accord observé entre ces deux valeurs confirme l'état divalent de l'europium et trivalent de l'ytterbium.

La variation de l'aimantation de ce composé, pour un champ faible (100 Oe) entre 20 et 4,2 K est représentée sur la figure 2. Elle indique l'apparition d'un ordre magnétique à 11 K, elle est analogue à celle du composé homologue Eu_3O_4 ([3]). La variation de l'aimantation en fonction du champ à 4,7 K est représentée sur la figure 3. La satu-

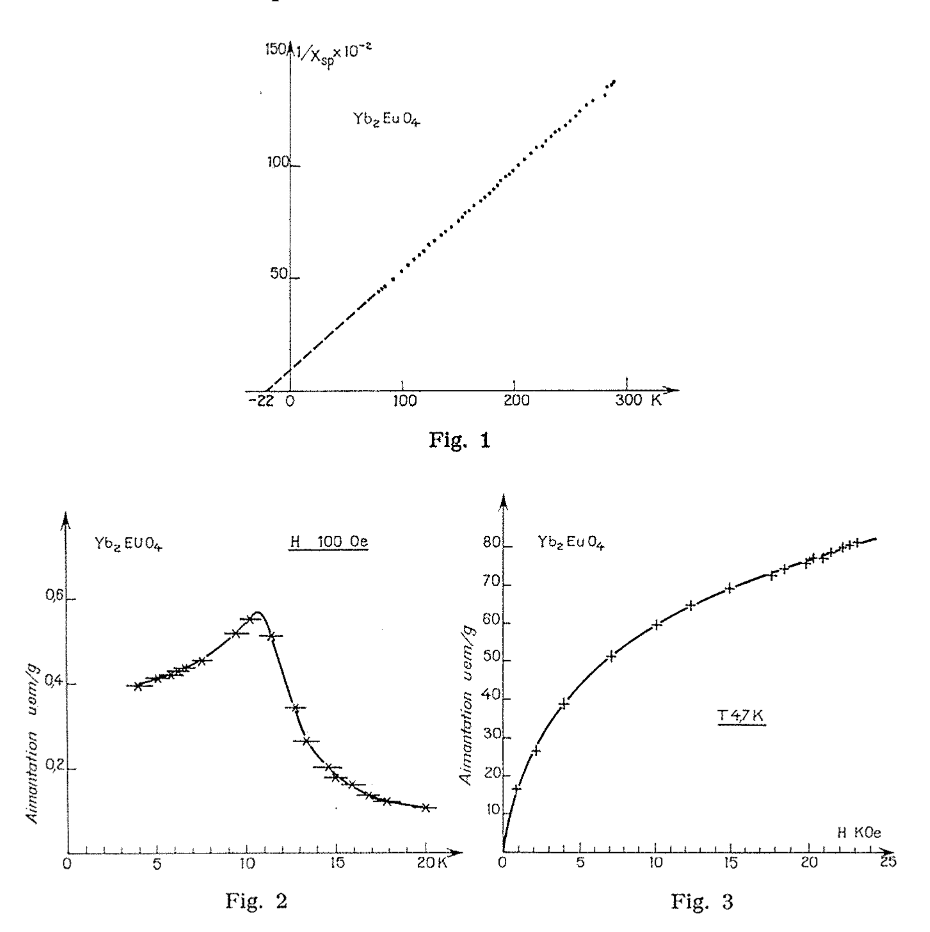


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

ration n'est pas atteinte, même pour les valeurs les plus élevées du champ appliqué (20 kOe); remarquons qu'il en est de même pour les composés isomorphes $EuGd_2O_4$ et $EuDy_2O_4$ ([4]). Étant donnée la complexité de la structure magnétique (les ions métalliques occupent trois sites différents) et l'anisotropie mise en évidence sur des composés homologues, l'obtention d'échantillons monocristallins serait nécessaire à l'interprétation des résultats.

En raison de la diversité des propriétés magnétiques des ions trivalents des terres rares et de leur dimension régulièrement décroissante, l'étude comparative des oxydes mixtes de type AB_2O_4 dans lesquels ces

éléments sont associés à l'europium bivalent semble particulièrement indiquée pour définir la nature des couplages qui existent dans ces composés. De plus, pour un élément trivalent particulier, la possibilité de substituer à l'europium un ion tel que le strontium ou le baryum doit permettre de mettre en évidence la relation entre les interactions d'échange et les distances interatomiques Eu-Eu.

(*) Séance du 8 janvier 1973.

(1) V. H. Muller-Buschbaum et R. Schenk, *Z. anorg. all. gem. Chem.*, 377, 1970, p. 70.

(2) K. Yvon, W. Jeitschko et E. Parthe, *A fortran IV programm for the intensity. Calculation of powder patterns*, University of Pennsylvania 19104, Philadelphie, 1969.

(3) L. Holmes et M. Schieber, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 3, 1966, p. 968.

(4) A. A. Samokhvalov, V. G. Bamburov et coll., *Fiz. Metal Metalloved*, 20, n° 2, 1965, p. 308.

Laboratoire des Terres rares,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide Briand,*
92190 *Bellevue.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates doubles alcalins-alcalino-terreux : Étude des systèmes* Na_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O *à* 22°C. Note (*) de Mme **Naja Ariguib-Kbir** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des systèmes Na_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O où M^{II} = Ca, Sr ou Ba a permis d'isoler : $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$ orthorhombique, $NaSrAsO_4.9\ H_2O$ et $NaBaAsO_4.9\ H_2O$ cubiques.

Par ATG, nous avons obtenu $NaCaAsO_4$ à 3, 2 ou 1 H_2O, caractérisés par leur spectre X de poudre.

L'ATD et la diffraction des rayons X en fonction de la température ont révélé quatre états polymorphiques pour $NaCaAsO_4$, deux pour $NaSrAsO_4$.

Dans le cadre des recherches sur les arséniates doubles [(1), (2)] et afin de mettre au point une technique de préparation d'orthoarséniates de sodium et de cations alcalino-terreux (M^{II} = Ca, Sr ou Ba), nous avons entrepris l'étude des systèmes Na_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O à 22°C, par la méthode des restes (3).

Étant donné la faible solubilité des orthoarséniates trialcalino-terreux qui diminue encore en présence d'orthoarséniate trisodique, les courbes de solubilité sont pratiquement confondues avec l'axe sur lequel sont portées les concentrations en Na_3AsO_4 ; les diagrammes ne sont alors définis que par leurs points doubles dont les solutions sont s_1 et s_2 et les solides en leur présence S_1 et S_2. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

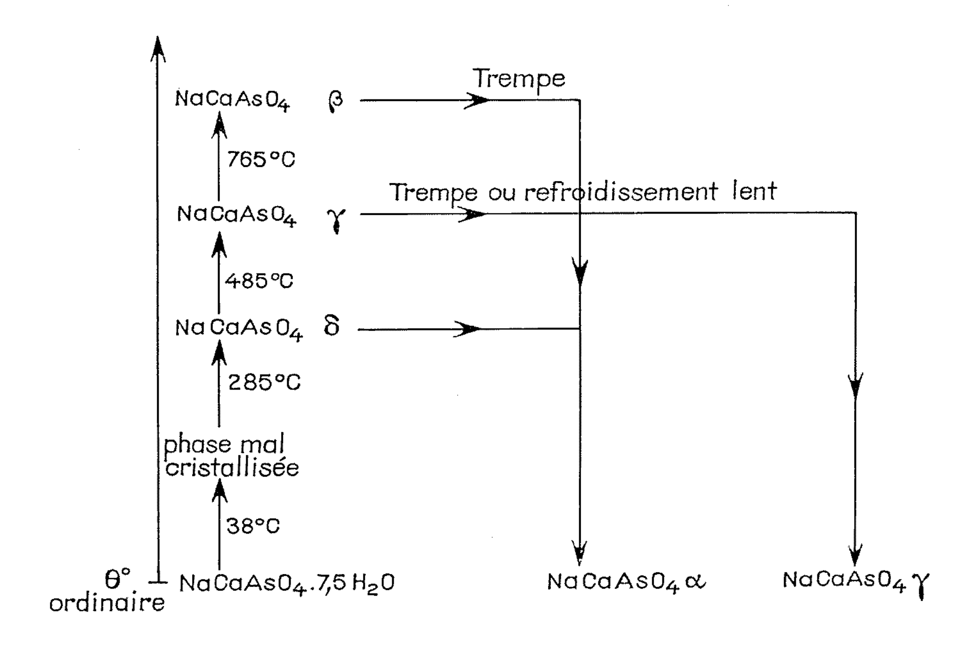
	M^{II} →	Ca	Sr	Ba
s_1	% Na_3AsO_4	1,28	0,01	0,06
	% $M_3^{II}(AsO_4)_2$ ...	0,002₃	0,010	0,025
S_1		$Ca_3(AsO_4)_2.5\ H_2O$ + $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$	$Sr_3(AsO_4)_2.6\ H_2O$ + $NaSrAsO_4.9\ H_2O$	$Ba_3(AsO_4)_2$ + $NaBaAsO_4.9\ H_2O$
s_2	% Na_3AsO_4	14,35	15,50	14,45
	% $M_3^{II}(AsO_4)_2$ ...	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
S_2		$NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$ + $Na_3AsO_4.12\ H_2O$	$NaSrAsO_4.9\ H_2O$ + $Na_3AsO_4.12\ H_2O$	$NaBaAsO_4.9\ H_2O$ + $Na_3AsO_4.12\ H_2O$

Le dépouillement des spectres de diffraction des rayons X par les poudres des arséniates doubles obtenus nous a permis de déterminer les systèmes dans lesquels cristallisent ces sels. Ainsi $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$ est orthorhombique avec $a = 6,807 \pm 0,004$ Å, $b = 11,343 \pm$ Å, $c = 14,181 \pm$ Å et Z = 4, $NaSrAsO_4.9\ H_2O$ et $NaBaAsO_4.9\ H_2O$, isomorphes de $NaSrPO_4.9\ H_2O$

que nous avons préparé d'après Joly ([4]), sont cubiques avec quatre groupements formulaires par maille. Les paramètres de ces sels sont les suivants :

$NaSrPO_4.9\,H_2O$: $a = 10{,}55_1$;
$NaSrAsO_4.9\,H_2O$: $a = 10{,}70_3$;
$NaBaAsO_4.9\,H_2O$: $a = 10{,}85_4$.

En plus des orthoarséniates doubles, l'étude des systèmes Na_3AsO_4-$M^{II}_3(AsO_4)_2$-H_2O nous a conduits à caractériser de nouveaux hydrates des arséniates tricalcique et tristrontique : $Ca_3(AsO_4)_2.5\,H_2O$ que nous avions précédemment identifié ([10]) et $Sr_3(AsO_4)_2.6\,H_2O$ en cours d'étude.



Par analyse thermogravimétrique de $NaCaAsO_4.7{,}5\,H_2O$, en courant d'air humide (tension de vapeur d'eau : 150 mm de mercure), nous avons isolé, dans un étroit domaine de température, trois hydrates intermédiaires caractérisés par leurs spectres X de poudres : $NaCaAsO_4.3\,H_2O$ à 70°C, $NaCaAsO_4.2\,H_2O$ à 75°C et $NaCaAsO_4.H_2O$ à 80°C.

La chauffe de $NaSrAsO_4.9\,H_2O$ et de $NaBaAsO_4.9\,H_2O$ en thermobalance, en courant d'air sec et à une vitesse de $8°C.h^{-1}$ jusque vers 100°C, aboutit à la formation de produits très mal cristallisés mais dont la teneur en eau correspond aux monohydrates. Pour améliorer leur cristallisation, nous avons opéré des ATG en courant d'air humide mais les arséniates doubles à 9 H_2O se sont hydrolysés dès 60°C en $Na_3AsO_4.8\,H_2O$ ([5]) et, d'une part, en $Sr_3(AsO_4)_2$ dont le spectre X est celui d'un arséniate

tristrontique apparemment apatitique et, d'autre part, en arséniate tribarytique anhydre.

L'ATD et la diffraction des rayons X en fonction de la température ont mis en évidence, pour les arséniates doubles anhydres, l'existence de plusieurs états polymorphiques. Ainsi $NaCaAsO_4$ peut se présenter sous quatre formes différentes selon la température ou le traitement qu'il a subi comme le montre le schéma.

Les formes α et β correspondent vraisemblablement aux formes basse et haute températures de Klement et Kresse [6]; la variété γ est signalée par Paques-Ledent [8] comme étant celle de basse température. $NaCaAsO_4$ δ et β sont identifiés par leurs distances réticulaires mesurées à partir du spectre X de poudre. Pour les caractériser, voici pour chacune des formes les dix premières distances en angströms, précédées par l'intensité des raies correspondantes :

δ : (2) 5,60; (5) 4,57; (7) 4,49; (7) 4,30; (30) 4,10; (30) 3,97; (9) 3,67; (5) 3,52; (7) 3,35; (6) 3,18.

β : (10) 4,88; (20) 4,78; (90) 4,07; (25) 3,77; (70) 2,97; (60) 2,82; (5) 2,40; (8) 2,23; (10) 2,22; (30) 2,03.

$NaCaAsO_4$ α est orthorhombique, type Na_2SO_4III [3]; son groupe d'espace est $D_{2h}^{17} = C\,m\,c\,m$, ses paramètres sont : $a = 5{,}81_7$ Å; $b = 9{,}21_2$ Å et $c = 7{,}14_8$ Å, sa densité a pour valeur 3,50.

$NaCaAsO_4$ γ est orthorhombique, type olivine [12], son groupe d'espace est $D_{2h}^{16} = P\,c\,m\,n$, ses paramètres sont : $a = 5{,}23_2$ Å; $b = 6{,}65_3$ Å et $c = 11{,}48_7$ Å, sa densité est égale à 3,35.

En ce qui concerne $NaSrAsO_4$, nous avons constaté qu'il ne cristallise dans le système orthorhombique indiqué par Klement et Kresse [6] qu'à partir de 530°C. En dessous de cette température, ce sel existe sous une forme α que l'on peut obtenir par cristallisation à 280°C de $NaSrAsO_4$ provenant de l'hydrate, ou par refroidissement lent de $NaSrAsO_4$ chauffé au-delà de 530°C. Le spectre X de poudre de cette variété α présente quelques similitudes avec celui de la première forme cristallisée de $NaSrPO_4$ [[4], [11]] et de $NaSrVO_4$ [7]. Sa densité est égale à 4,2.

Quant à $NaBaAsO_4$ obtenu à partir de l'hydrate, il cristallise dès 160°C, dans le système orthorhombique défini par Klement et Kresse [6].

En résumé, nous avons isolé $NaCaAsO_4$ à 7,5, 3, 2 et 1 H_2O et $NaBaAsO_4 . 9\,H_2O$, inconnus jusqu'ici, puis $NaSrAsO_4 . 9\,H_2O$ signalé par Joly et par l'un de nous mais non étudié. Nous avons identifié tous ces sels par des données radiocristallographiques de même que les différentes variétés polymorphiques auxquelles donnent lieu diverses transformations des sels anhydres.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) N. Ariguib-Kbir, F. Rémy et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1917.
(2) N. Ariguib-Kbir et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1254.
(3) H. Fischmeister, *Acta Cryslallogr.*, 7, 1954, p. 776-777.
(4) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1803.
(5) T. Jouini, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Université de Paris XI, 1972, p. 28.
(6) R. Klement et P. Kresse, *Z. anal. Chem.*, 310, 1961, p. 53.
(7) G. Le Flem et R. Olazcuaga, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2773.
(8) M. T. Paques-Ledent, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1998.
(9) F. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 19, 1893, p. 75.
(10) R. Stahl-Brasse, N. Ariguib-Kbir et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2830.
(11) Wanmaker et Spier, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 109-114.
(12) N. Yannaquis, *Rev. Matériaux Construction*, 1955, p. 213.

Laboratoire de Chimie des Gaz
et des Combustibles,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 414,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Peroxydation des amalgames de potassium et de sodium.* Note (*) de Mmes **Hélène Ostertag** et **Yvette Robin-Chassain**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse d'oxydation de l'amalgame de potassium par l'air est constante jusqu'à formation de K_2O_2. Cette vitesse augmente avec la concentration de l'amalgame, la température et la teneur en oxygène de l'air.

La peroxydation de l'amalgame de sodium ne peut être obtenue qu'en présence de potassium. La vitesse de réaction ainsi que le taux de peroxydation augmentent avec la teneur en potassium présent.

Dès 1951, nous avions observé que des amalgames de potassium abandonnés à l'air se peroxydaient spontanément, et que les peroxydes formés oxydaient à leur tour le mercure à l'état de Hg_2O (1). La même observation a été faite ensuite sur des amalgames de rubidium et de césium (2). Pour ces trois métaux, le degré maximal d'oxydation atteint était M_2O_4. Au contraire, les amalgames de sodium, dans les mêmes conditions, ne forment que Na_2O_2.

Devant l'intérêt grandissant des métallurgistes et fondeurs (3) pour l'oxydation des métaux liquides ou fondus, nous avons repris récemment l'étude systématique de l'oxydation des amalgames alcalins par l'air et l'oxygène sec.

Toutefois nous avions pour but d'extraire le métal alcalin de son amalgame sous forme d'une combinaison chimique, nous avons soigneusement veillé à ne pas pousser l'oxydation au-delà de celle du potassium, en vue d'éviter celle du mercure.

Cette étude a été réalisée dans un appareil à circulation analogue à celui qui est décrit dans un travail antérieur (4). Cet appareil permet l'oxydation en continu d'une quantité relativement grande d'amalgame : 1300 à 1400 g. Il est essentiellement constitué par deux circuits (*fig.* 1) : l'un d'amalgame, l'autre du gaz réagissant, qui circulent à contre-courant dans un serpentin en verre plongé dans un bain thermostatique réglé à $\pm 0,1^\circ C$.

La circulation de l'amalgame est assurée par une pompe à galets qui remonte l'amalgame au sommet du serpentin d'où il s'écoule librement. Le serpentin comprend neuf tours de 11 cm de diamètre et 3,20 m de développement. Le pas moyen est de 2,9 cm, la pente de 8 %. Pour une vitesse de rotation de la pompe de 1,5 tr/s, la vitesse moyenne d'écoulement est de 2 ml/s. Il en résulte qu'à tout instant, le 1/4 ou le 1/5 de la totalité de l'amalgame entre en contact avec le gaz et réagit. Dans ces conditions, la surface de contact amalgame-gaz est de 150 cm^2.

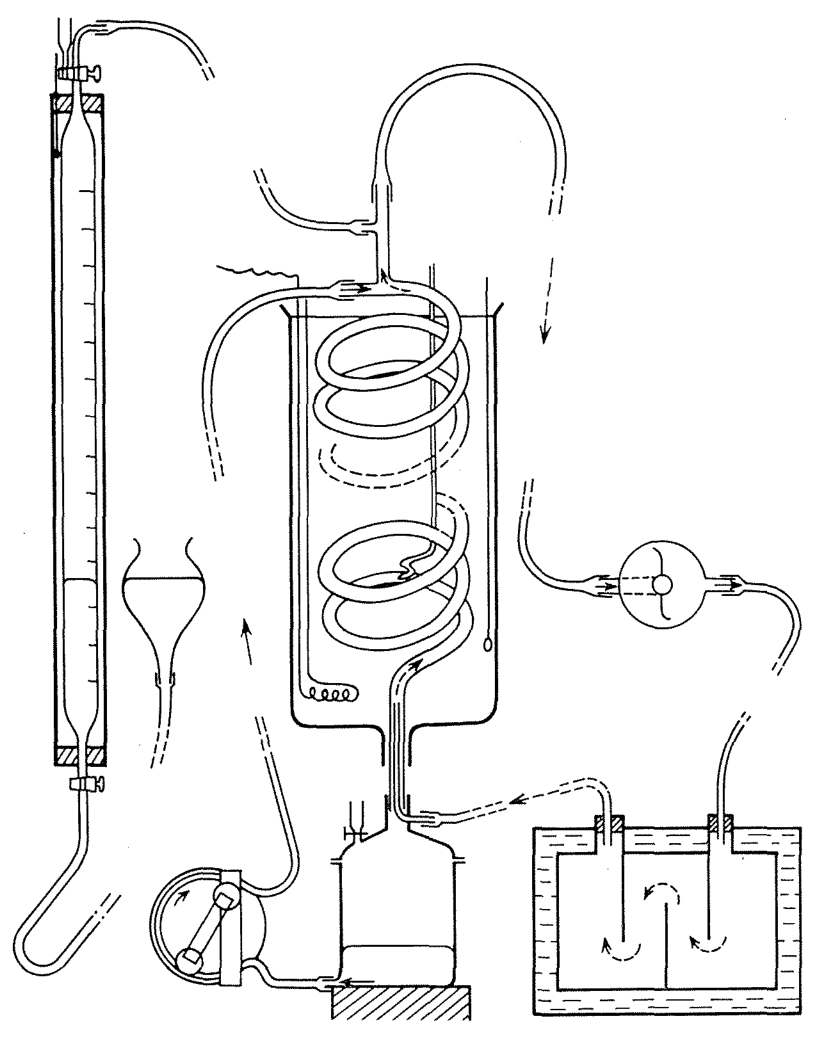


Fig. 1

A sa base, le serpentin débouche dans un récipient servant de réservoir. L'amalgame qui y tombe est aspiré et recyclé. A sa surface se rassemblent les produits de la réaction.

Les gaz de composition connue, sont préchauffés dans un thermostat réglé à la même température que le serpentin.

Mode opératoire. — Tous les essais ont été effectués sur 100 ml d'amalgame de différentes concentrations, préparé par électrolyse à l'aide de mercure distillé et de solution à 20 % de l'hydroxyde correspondant, qualité « R. P. » pour analyse.

A intervalle régulier le volume d'oxygène absorbé est mesuré. En même temps le métal alcalin restant dans l'amalgame est dosé sur un prélèvement de 1 ml. Comme les oxydes alcalins surnagent, ils échappent au prélèvement.

L'expérience est arrêtée dès que l'alcalin amalgamé est épuisé. On est d'ailleurs prévenu de la fin de la réaction par le changement de mobilité et la brusque diminution de la vitesse d'absorption.

RÉSULTATS. — 1° *Oxydation des amalgames de potassium.* — Nous avons opéré avec de l'air sec à 20, 40 et 60°C. Les concentrations de l'amalgame étaient comprises entre 0,015 et 0,041 % poids. En mesurant l'oxygène absorbé en fonction du temps, nous avons constaté que :

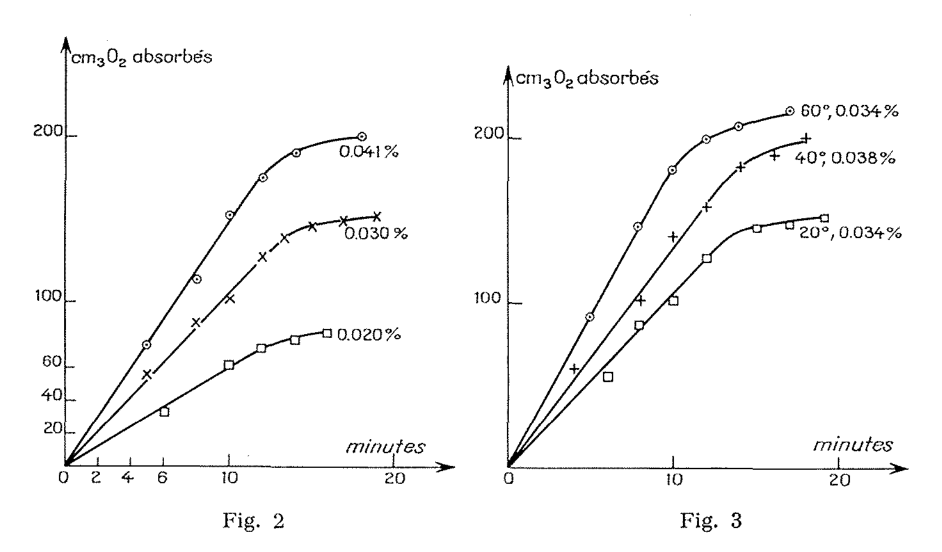


Fig. 2

Fig. 3

a. la vitesse d'oxydation est constante pendant toute la durée de décomposition de l'amalgame. Elle diminue sensiblement ensuite en fin de réaction (*fig.* 2). La formule du peroxyde obtenu au moment de cette chute de vitesse est voisine de K_2O_2;

b. la vitesse d'oxydation constante augmente avec la concentration de l'amalgame (*fig.* 2) et avec la température (*fig.* 3). Elle augmente aussi nettement lorsque l'air est enrichi en oxygène, comme le montre la figure 4, et dans ce cas, nous avons pu nous rendre compte que le stade K_2O_2 pouvait être facilement dépassé.

2° *Oxydation des amalgames mixtes de potassium et de sodium.* — Les essais de peroxydation de l'amalgame de sodium dans cet appareil ont échoué en raison des croûtes d'oxydes formés qui empêchent le contact métal-oxygène. Mais la peroxydation devient possible lorsque l'amalgame de sodium est additionné d'un faible pourcentage de potassium.

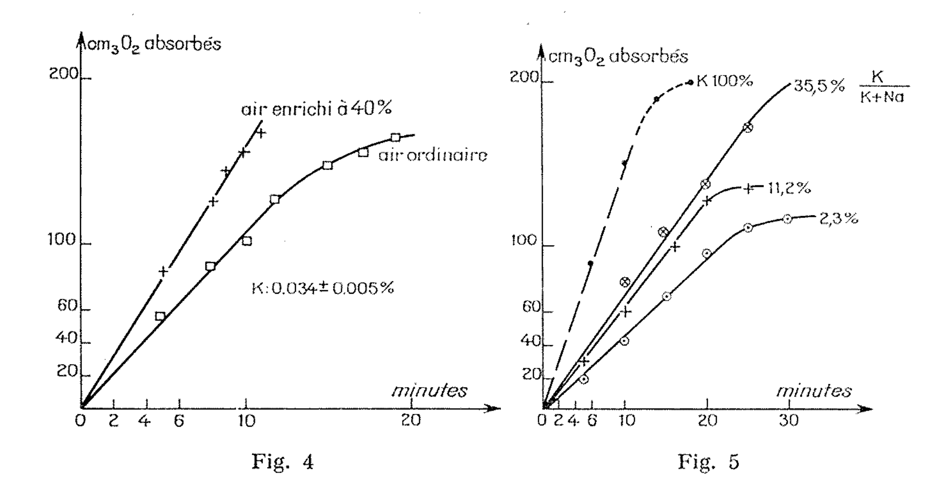


Fig. 4

Fig. 5

Les essais réalisés à 20 et 40°C ont porté sur des amalgames dont la teneur globale en alcalin se situait entre 0,20 et 0,45 % poids. Ils nous ont montré, malgré la dispersion relativement grande des résultats, que la vitesse initiale d'oxydation est d'autant plus grande que la teneur en potassium est plus élevée (voir *fig.* 5). De même le peroxyde obtenu est d'autant plus riche que l'amalgame contenait davantage de potassium. Par contre la température n'a qu'une faible influence.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) Rinck et Chassain, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1196.
(2) Rinck et Chassain, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 958.
(3) Drouzy et Mascré, *Metal Rev.*, 131, 1969, p. 25.
(4) Chassain et Ostertag, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 684.

Laboratoire de Chimie analytique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure du fluoroiodure de plomb* PbFI. Note (*) de M. André Rulmont, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fluoroiodure de plomb PbFI forme des cristaux lamellaires. L'indexation du diagramme X de la poudre et de lames cristallines orientées conduit à une maille quadratique $a = 4,235$ Å; $c = 8,81$ Å. La structure est identique à celle des autres fluorohalogénures de plomb PbFCl et PbFBr.

La structure des composés PbFCl et PbFBr a été déterminée par différents auteurs [(1) à (4)].

Ces cristaux possèdent une symétrie tétragonale; le groupe spatial est D_{4h}^7 et la maille unité contient deux molécules; ils présentent un caractère lamellaire prononcé.

De même, nous avons pu indexer le radiogramme de poudre du PbFI dans le système quadratique et l'analogie de son spectre vibrationnel (5) avec les deux halogénures mixtes nous conduit à proposer l'isotypie de ces trois composés.

Préparation. — Les composés PbFCl et PbFBr ont été préparés en solution aqueuse, soit par réaction d'une solution saturée en PbX_2 (X = Cl, Br) par une solution de fluorure de potassium, soit par coprécipitation en utilisant les réactifs en proportions stoechiométriques.

Talipov (6) signale qu'il a pu obtenir des cristaux répondant à la formule PbFI en opérant par coprécipitation à 293 K. Il s'est révélé d'après nos essais que cette méthode donne les meilleurs résultats. D'autres méthodes ont été testées sans succès : coprécipitation à 373 K, réaction d'une solution saturée de PbI_2 avec une solution de KF, réaction en phase solide.

Tableau I

Distances réticulaires

h k l	*d* Talipov (6)	*d* (précipité)	*d* après traitement thermique	*d* cristaux orientés	*d* (calculé)
0 0 1	–	8,689	8,689	8,689	8,813
0 0 2	4,39	4,387	4,370	4,379	4,406
1 0 1	–	3,904 (*)	3,802	–	3,819
1 0 2	3,04	3,044	3,038	–	3,054
1 1 0	3,00	2,98	2,984	–	2,997
0 0 3	–	2,921	2,92	2,925	2,938
1 1 2	2,47	2,468	2,467	–	2,478
0 0 4	2,21	2,194	2,191	2,197	2,203
2 0 0	2,12	2,11 (*)	2,112	–	2,119
1 1 3	–	–	2,089	–	2,098

h k l	d Talipov ([6])	d (précipité)	d après traitement thermique	d cristaux orientés	d (calculé)
1 0 4......	1,953	1,948	1,946	–	1,955
2 0 2...... } 2 1 0...... }	–	–	1,903 (*)	–	1,910 1,895
2 1 1......	1,842	–	–	–	1,853
1 1 4...... } 0 0 5...... }	1,774	1,757	1,767	– 1,762	1,775 1,762
2 1 2......	1,742	1,736	1,735	–	1,741
1 0 5......	1,627	–	–	–	1,627
2 0 4......	1,529	–	–	–	1,527
2 2 0......	1,501	–	–	–	1,498
0 0 6......	1,467	1,465	1,463	1,467	1,469
2 1 4......	1,442	1,434	1,433	–	1,437
2 0 5...... } 3 0 2...... }	1,345	–	–	–	1,355 1,345
1 1 6......	1,318	1,317	–	1,315	1,319
2 1 5...... } 3 1 2...... }	1,286	–	–	–	1,291 1,282
0 0 7......	–	–	–	1,258	1,259
2 2 4......	1,239	–	–	–	1,239
3 1 3......	1,222	–	–	–	1,219
2 0 6...... } 1 0 7...... }	1,190	1,205	–	–	1,2071 1,2068
3 1 4...... } 2 2 5...... }	1,145	–	–	–	1,145 1,142
3 2 2......	1,135	–	–	–	1,136
0 0 8......	–	–		1,100	1,102
3 1 5...... } 1 0 8...... }	1,065	1,064	–	–	1,0668 1,0662
4 0 1......	1,050	–	–	–	1,052
3 2 4......	1,038	–	–	–	1,037
4 1 2......	1,001	–	–	–	1,001
3 3 1...... } 3 1 6...... }	0,991	–	–	–	0,9926 0,9900
4 0 4...... } 1 0 9...... }	0,953	–	–	–	0,9549 0,9541
4 1 4......	0,933	–	–	–	0,932
0 0 10......	–	–	–	0,881	0,881
2 1 9...... } 3 3 5...... } 3 0 8...... }	0,869	–			0,86995 0,86907 0,8687

(*) raie diffuse.

La teneur en plomb des échantillons a été vérifiée par titrage à l'EDTA en présence de tartrate sodico-potassique à 313 K. Les résultats sont les suivants : % théorique : 58,67; % observé : 58,24; 58,30.

Stabilité. — Les trois composés sont stables en solution jusqu'à 373 K. Par refroidissement lent d'une solution saturée, on peut obtenir des petits cristaux tabulaires orientés perpendiculairement à l'axe C.

STRUCTURE. — Le tableau I rassemble les données concernant les distances réticulaires ainsi que l'indexation proposée. La mesure du radiogramme de diffraction sur des cristaux lamellaires orientés nous a permis de fixer d'emblée les distances associées aux plans d'indice $00l$. L'affinement des paramètres a été réalisé à l'aide d'un programme Fortran utilisant la méthode des moindres carrés. Les valeurs des distances réticulaires observées et calculées sont en bon accord avec celles publiées par S. S. Talipov (6).

Le tableau II donne les valeurs comparées des paramètres de cristaux appartenant à ce même type de structure.

TABLEAU II

Valeurs comparées des paramètres réticulaires

	a	c	X—X	X—X'	$2 r_i$
PbFCl..........	4,09	7,21	4,09	3,62	3,62
PbFBr..........	4,18	7,59	4,18	3,73	3,92
PbFI..........	4,235 (±0,004)	8,81 (±0,002)	4,235	–	4,40
BiOCl..........	3,89	7,37	3,89	3,53	3,62
BiOBr..........	3,92	8,11	3,92	3,69	3,92
BiOI..........	4,01	9,14	4,01	4,17	4,40

r_i, rayon ionique de l'ion libre.

DISCUSSION. — L'examen du tableau II révèle l'analogie du comportement structural des fluorohalogénures de plomb et des oxyhalogénures de bismuth. En effet, pour ces composés, l'axe a de la maille subit de faibles variations lorsque l'on passe d'un dérivé à l'autre dans une même série. Par contre, la valeur de l'axe c est nettement influencée par la substitution de l'halogène lourd. L'augmentation du rayon ionique de l'halogène introduit dans le réseau provoque une dilatation de la maille selon l'axe c et dans le cas des composés de formule PbFX (X = Cl, Br, I), on observe un saut assez important lorsque l'on passe du dérivé bromé au dérivé iodé. Ces données nous indiquent que les couches bidimentionnelles $(Pb_2F_2)_n^{++}$ possèdent une certaine rigidité et que les liaisons à l'intérieur de ces feuillets sont suffisamment fortes pour s'opposer, dans une certaine mesure, à la dilatation du réseau dans la direction perpendiculaire à l'axe c. Dans ces conditions, il semble que l'atome d'halogène devrait subir un écrasement dans la direction parallèle à c. Cependant, afin de mieux comprendre l'organisation de ces cristaux, la détermination de la position exacte des atomes de plomb et d'iode dans le PbFI serait nécessaire.

Signalons enfin que dans le cas du PbFI, les poudres préparées par précipitation même lente, présentent des radiogrammes de diffraction aux

raies élargies. Un traitement thermique à 673 K sous azote pendant une semaine affine considérablement les raies. Cette difficulté ne se rencontre pas dans le cas des deux autres halogénures. Ceci suggère que les atomes d'iode s'insèrent assez difficilement de manière ordonnée dans le cristal.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) Bijvoet et Nieuwenkamp, *Z. Krist.*, 82, 1932, p. 160, et 81, 1932, p. 469.
(2) F. A. Bannister, *Min. Mag.*, 23, 1934, p. 587.
(3) L. K. Frevel, H. W. Rinn et H. C. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 18, 1946, p. 83.
(4) H. E. Swanson et E. Tatge, *J. Res. NBS*, 46 (4), 1951, p. 318.
(5) A. Rulmont, à paraître.
(6) S. S. Talipov, *Uzbeksk Khim. Zh.*, 7 (5), 1963, p. 70-71.

Laboratoire
de Chimie inorganique structurale
et de Spectrométrie
vibrationnelle,
Institut de Chimie
du Sart-Tilman,
4000 *par Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination à haute température de la surface d'équilibre du système titane-soufre en fonction de la température, de la pression de soufre et de la composition chimique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire** et **Henri Le Brusq**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations isothermes de la composition chimique, de la résistance électrique et de l'effet Seebeck en fonction de la pression partielle de soufre montrent l'existence d'une phase nonstœchiométrique unique dans le domaine de température et de pression étudié.

Le système Ti-S a fait l'objet d'études nombreuses dont les conclusions sont contradictoires [(1) à (6)].

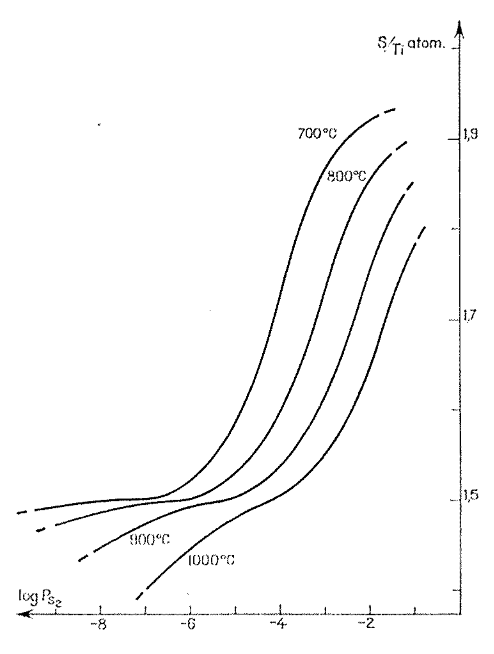


Fig. 1. — Projection dans le plan : composition chimique-pression de soufre, de la surface d'équilibre du système Ti-S.

Certains auteurs mettent en évidence dans l'intervalle de composition 1,30 < S/Ti < 2 plusieurs phases : TiS_2, Ti_3S_5, Ti_2S_3, Ti_3S_4, chacune présentant un domaine d'homogénéité étendu.

D'autres observent dans ce même domaine une variation continue de la structure et de la composition chimique.

Nous avons donc repris l'étude de ce système en suivant de façon continue les variations isothermes de la composition chimique, de la résistance électrique et de l'effet Seebeck en fonction de la pression de soufre [7].

L'évolution du rapport S/Ti en fonction de la pression de soufre a été déterminée par thermogravimétrie isotherme sur des échantillons du sulfure préparé par voie gazeuse à partir de $TiCl_4$ et H_2S à 700°C [8].

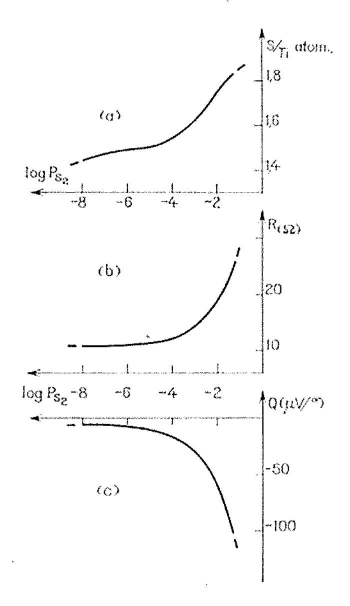


Fig. 2. — Comparaison à 900°C des variations en fonction de la pression de soufre :

(*a*) de la composition chimique; (*b*) de la résistance électrique; (*c*) de l'effet Seebeck.

La référence thermogravimétrique est alors l'oxyde TiO_2 obtenu par grillage de l'échantillon dans l'oxygène à 900°C [4].

Les résultats expérimentaux définissent la surface d'équilibre dans l'espace température-composition-pression de soufre $f(x, T, p_{S_2}) = 0$ (*fig.* 1) et montrent une variation régulière de la composition chimique en fonction de la pression de soufre sans présenter aucune discontinuité caractéristique d'un changement de phase, en accord avec les résultats d'Abendroth [3] obtenus par réduction progressive d'un sulfure supérieur par l'hydrogène dans un système statique.

L'étude des propriétés électriques, effectuée sur pellicules polycristallines de sulfure, met en évidence une conduction de type *n* dans tout le domaine étudié (*fig.* 2 *b*). Le signe de l'effet Seebeck (*fig.* 2 *c*) confirme le type *n* de la conduction.

Les variations régulières de la conductivité et de l'effet Seebeck n'indiquent pas non plus de changement de phase (*fig.* 2).

Cette conduction de type *n* montre que la solution solide dérive d'un composé défini plus riche en soufre que les compositions obtenues dans le domaine expérimental; en particulier, Ti_2S_3 (S/Ti = 1,50) n'est qu'une composition particulière à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la solution solide : en effet, si Ti_2S_3 était un composé défini caractéristique de la solution solide, la conduction passerait du type *p* au type *n* de part et d'autre de la composition S/Ti = 1,50 et l'effet Seebeck changerait de signe lors de cette transition [(9), (10)]. Ce comportement est analogue à celui du système V-S où la composition chimique varie dans un grand domaine et où le composé V_3S_4 n'est pas représentatif de la phase (11).

L'écart à la stœchiométrie x dû à un excès de titane [(2), (4)] conduit à interpréter nos résultats par une seule solution solide $Ti_{1+x}S_2$ ou $Ti_{2+x}S_4$, en accord avec les résultats de Wadsley (2) et l'étude radiocristallographique récente de Norrby et Franzen (12).

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) H. Hahn et B. Harder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, nos 5-6, 1956, p. 241.
(2) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 715.
(3) R. P. Abendroth et A. W. Schlechten, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 145.
(4) Y. Jeannin, *Ann. Chim.*, 7, nos 1-2, 1962, p. 57.
(5) E. Flink, G. A. Wiegers et F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1966, p. 869.
(6) B. Blondel, *Thèse*, Lille, 1968.
(7) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.
(8) J. Kleffner, *Métall. und Ers*, 31, 1934, p. 307.
(9) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.
(10) J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 889.
(11) J. P. Delmaire, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2144.
(12) L. J. Norrby et H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 36.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$. Note (*)

de Mme **Françoise Restituito** et M. **Jean-Pierre Faurie** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$ nous a permis de mettre en évidence l'existence de quatre phases non stoechiométriques, de structure scheelite pour l'une d'entre elles et de structure dérivant de celle de la fluorine pour deux des autres, dans lesquelles le cérium et le molybdène se trouvent respectivement à un degré d'oxydation moyen compris entre 3-4 et 5-6.

Dans le cadre des travaux entrepris au laboratoire sur les systèmes Ln_2RO_6-$MR'O_4$ (où Ln ≡ lanthanide; R et R' ≡ Mo, W; M ≡ Cd, Ca, Sr, Pb) nous avons mis en évidence l'existence de phases dont les structures dérivent de celles de la fluorine lorsque réagissent dans certaines proportions les oxydes CeO_2, MoO_2, Ce_2O_3, MoO_3 et $CdMoO_4$ [1].

L'existence pressentie, dans ces phases, de molybdène et de cérium à degré d'oxydation moyen variable, engendrant certaines propriétés physiques, a motivé l'étude plus approfondie du système CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$.

Dans la présente Note nous nous proposons de donner un bref aperçu des résultats obtenus.

L'étude du système CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$ s'inscrit dans le cadre plus général de celle du système quaternaire Ce-Cd-Mo-O.

Les produits de départ sont CdO, CeO_2, Mo, MoO_3. Tous les produits sont préparés en ampoules de silice scellées sous vide par chauffage à 1000° pendant 20 h. Pour les composés du binaire CeO_2-MoO_2, afin d'accélérer la cinétique de réaction, la température adoptée est de 1100°C.

Le système se comporte comme un quasi-ternaire. Nous avons mis en évidence quatre solutions solides d'étendues et de structures très différentes appelées F_1, S, F_2, M.

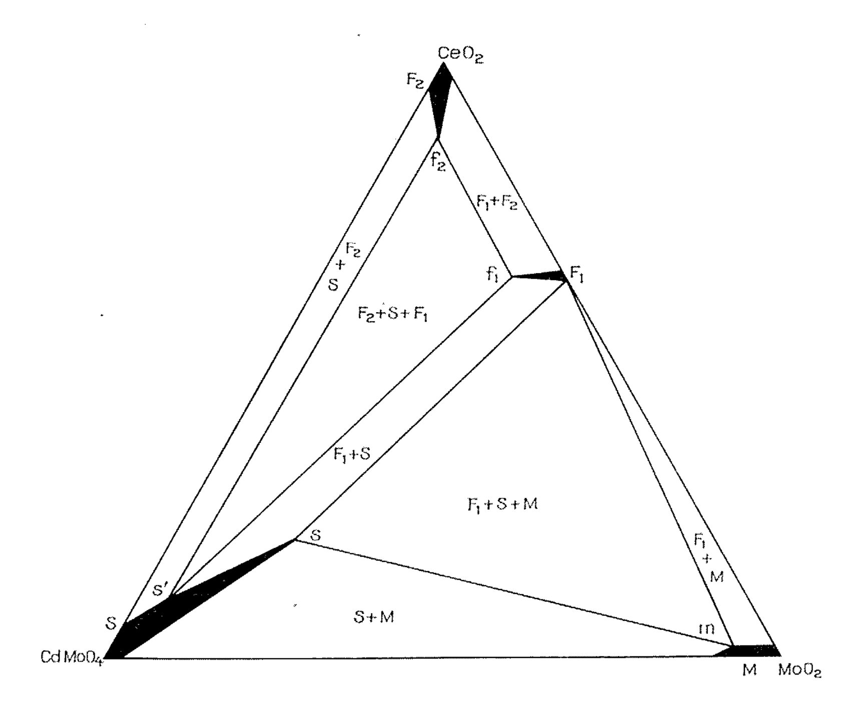
Sur la figure présentée le diagramme obtenu est très stylisé surtout en ce qui concerne les limites : domaines biphasés-domaines triphasés, car elles ne sont absolument pas rectilignes.

Nous avons contrôlé la pureté des phases et déterminé les différents domaines par une analyse rigoureuse : des spectres de rayons X et des variations de paramètres des phases. La précision et la reproductibilité obtenues sont très satisfaisantes.

Solution solide F_1. — Dans le binaire CeO_2-MoO_2 son domaine d'homogénéité s'étend en composition de $Ce_{1,27}Mo_{0,73}O_4$ à $Ce_{1,25}Mo_{0,75}O_4$. Il faut noter qu'à la composition Ce_2MoO_6, c'est-à-dire $Ce_{1,33}Mo_{0,67}O_4$, correspond le domaine biphasé $F_2 + F_1$.

Dans le ternaire la composition de la pointe f_1 répond à la formule $Ce_{1,15}Cd_{0,17}Mo_{0,68}O_4$.

Les spectres de rayons X relatifs à différentes compositions de la phase F_1 présentent en plus des raies principales, caractéristiques de la structure fluorine, des raies de surstructures qui s'indexent toutes dans le système cubique lorsque l'on double le paramètre.



Le paramètre diminue linéairement, en fonction de l'augmentation du rapport Cd/Mo, de 11,135 ± 0,005 Å pour $Ce_{1,26}Mo_{0,74}O_4$ à 11,103 ± 0,005 Å pour $Ce_{1,15}Cd_{0,17}Mo_{0,68}O_4$.

Solution solide S. — L'étude de l'évolution des paramètres de la phase S dans le domaine monophasé, en fonction des différentes compositions, permet de proposer pour *s* la formule $Cd_{0,69}Ce_{0,31}MoO_4$; les paramètres relatifs à cette composition sont également ceux de la phase S dans tout le domaine triphasé $F_1 + S + M$.

Les spectres de diffraction X de la phase S sont analogues à celui de la phase scheelite de départ $CdMoO_4$. Il existe cependant un certain nombre de raies qui n'apparaissent pas sur le spectre de $CdMoO_4$ mais qui appartiennent néanmoins au groupe d'espace des scheelites C_{4h}^6.

Les essais de positionnement des atomes dans ce groupe spatial n'ont jusqu'à présent pas conduit à l'obtention d'une valeur suffisamment basse du facteur de reliabilité R.

Les différentes compositions de S répondent à la formule générale [z $CdMoO_4$, $(1-x)$ CeO_2, x MoO_2]. Des relations existent entre les variations des paramètres des différentes phases de S et le rapport z/x. Nous ne donnerons pas ici de développement à ces résultats.

A titre indicatif voici les paramètres de $Cd_{0,69}Ce_{0,31}MoO_4$:

$$a = 5{,}221 \pm 0{,}006 \text{ Å}; \qquad c = 11{,}39 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

(pour $CdMoO_4$: $a = 5{,}155$ Å; $c = 11{,}194$ Å).

Solution solide F_2. — Elle s'étend de CeO_2 à $Ce_{1,65}Cd_{0,13}Mo_{0,22}O_4$. La structure de cette phase dérive de celle de CeO_2 qui est du type fluorine, mais, comme pour F_1, des raies de surstructures imposent un doublement de paramètre.

Pour f_2 on ne remarque pas une variation notable de son paramètre par rapport à celui de CeO_2. En effet pour $Ce_{1,65}Cd_{0,13}Mo_{0,22}O_4$, composition de f_1 : $a = 10{,}83 \pm 0{,}02$ Å, alors que pour CeO_2 : $a = 5{,}411$ Å ($2a = 10{,}822$ Å).

Solution solide M. — Son étendue est relativement mal définie. En effet nous n'obtenons jamais autour de MoO_2 un spectre X très pur; aussi bien dans le binaire CeO_2-MoO_3 que dans le ternaire. Nous observons des raies parasites qui n'appartiennent ni à S ni à F_1.

Nous pensons que ces raies sont dues aux nombreuses phases intermédiaires entre MoO_2 et MoO_3. Ces phases ne sont pas stables à 1100°C mais peuvent se reformer partiellement lors du refroidissement.

Au sujet des degrés d'oxydation respectifs des atomes, on peut envisager de nombreuses possibilités. En ce qui concerne la phase $Ce_{1,26}Mo_{0,74}O_4$ la valeur du moment magnétique, rapporté à la molécule, de 2,77 μ_B implique qu'une partie importante du cérium se trouve à l'état de Ce^{3+}. Ainsi nous avons, et ceci concerne n'importe quelle composition des phases F_1 et S, du cérium et de molybdène dont les degrés d'oxydation moyens sont respectivement compris entre 3-4 et 5-6.

Tous ces produits se comportent comme des semi-conducteurs avec des énergies d'activation E_a de l'ordre de 0,20 eV. Ils couvrent une gamme de conductibilité très étendue.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. P. Faurie, *Thèse d'Etat*, Université de Clermont-Ferrand, série E, n° 124, 1970.

Université de Clermont-Ferrand,
Service de Chimie minérale,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les produits de la combustion du diamant.*
Note (*) de M. **Marius Blanc**, présentée par M. Jean Wyart.

Si la combustion du diamant se traduit par la formation d'une quantité d'anhydride carbonique dont le poids est égal aux 11/3 du poids de carbone qu'il renferme réellement, comme l'ont démontré les nombreux savants ayant répété les expériences que fit Lavoisier, voilà plus de deux siècles, il est remarquable qu'aucun d'entre eux n'ait pu indiquer si cette combustion totale n'a pas été précédée d'une combustion partielle donnant naissance à un ou plusieurs composés du carbone, moins oxygénés que l'anhydride carbonique, comme le laisse supposer la coloration légèrement bleutée des bords de sa flamme de combustion, qui incite à supposer la présence d'oxyde de carbone en combustion.

Dans le but de tenter la vérification de cette hypothèse, l'auteur de la présente Note a imaginé une combustion interrompue d'un fragment de diamant enflammé, en précipitant celui-ci, en pleine combustion, dans de l'eau distillée bouillie, froide et parfaitement neutre, cela suivant la technique ci-dessous décrite.

Après avoir confectionné un petit panier cônique en fil de platine, un fragment de diamant d'un poids voisin de 0,15 g a été introduit dans ledit panier et porté à température élevée à l'aide d'un brûleur Mecker, alimenté par du gaz de ville, tandis qu'un courant d'oxygène arrivait sur le diamant.

Lorsque le diamant fut parfaitement enflammé, il fut précipité dans un « Becherglass » d'une capacité de 400 cm^3, contenant 200 cm^3 d'eau distillée bouillie froide dont le pH était égal à 7.

Après avoir décrit, en s'éteignant, quelques mouvements désordonnés en surface de l'eau, le diamant gagna le fond.

Mais comme il fut jugé qu'une seule extinction ne devait apporter en dissolution qu'une infime quantité des gaz non brûlés dégagés, le diamant fut repêché à l'aide d'une pince, replacé dans le panier, réenflammé et projeté à nouveau dans cette même eau d'extinction et cela un grand nombre de fois.

Au cours de ces multiples extinctions le diamant se fragmenta en de nombreux morceaux, ce qui obligea à le remplacer plusieurs fois par un autre sensiblement du même poids et aussi incolore que possible, afin d'apporter le minimum d'impuretés dans l'eau d'extinction.

Ce ne fut qu'au bout d'une cinquantaine d'extinctions que l'expérience prit fin. L'eau d'extinction, très légèrement jaune, d'une très légère odeur

fut soigneusement filtrée pour en éliminer les nombreux et minuscules fragments de diamant qu'elle contenait.

Son pH était voisin de 5 et afin de concentrer sa teneur en gaz dissous elle fut placée dans un ballon dans le but de la distiller pour ne récolter que les premières portions : 20 cm^3 environ, dans lesquelles la présence d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique fut reconnue.

Quant à la partie non distillée, restant dans le ballon, elle donna lieu aux constatations suivantes :

Sa couleur avait légèrement foncé, son odeur, tout à fait particulière, s'était accentuée et son pH qui aurait dû remonter par suite du départ de l'anhydride carbonique, avait au contraire baissé, ce qui permit de conclure que cette solution contenait un acide non volatil.

Elle fut donc transvasée dans un « becherglass » qui fut porté à une température un peu supérieure à 100° en vue de l'évaporation à sec de son contenu.

Au fur et à mesure de son évaporation, la couleur fonçait, l'odeur indéfinissable s'accentuait et le pH indiquait une acidité croissante.

Lorsqu'il ne resta plus que quelques gouttes fortement colorées en marron, le « becherglass » fut lentement refroidi dans le but d'observer une éventuelle cristallisation qui eut lieu en effet sous forme de fines aiguilles paraissant incolores bien que noyées dans un résidu marron clair et amorphe.

Dans le but d'évaluer la température de fusion de ces fines aiguilles le fond du « becherglass » fut légèrement chauffé ce qui amena leur fusion qui fut presque immédiatement suivie d'une légère décrépitation accompagnée d'une très puissante odeur d'acide acétique.

Or la seule substance capable de se transformer en acide acétique à cette température, très voisine de 135°, c'est l'acide malonique diacide dont la formule est :

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

Cet acide a la propriété de se déshydrater sous l'influence de l'anhydride phosphorique en donnant naissance à du sous-oxyde de carbone : O=C=C=C=O, suivant la réaction réversible ci-dessous :

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} \rightleftharpoons 2\,H_2O + O=C=C=C=O.$$

Ce qui permet de conclure que dans un premier temps, la combustion du diamant donne naissance à du sous-oxyde de carbone produit liquide bouillant à + 7° et brûlant avec une flamme bleue. Ce produit se trouvant au contact de l'eau, d'après les conditions de l'expérience, a donné

naissance à de l'acide malonique, et comme il s'agit d'un produit très instable qui se transforme rapidement en un composé encore moins oxygéné de formule C_8O_3 de couleur marron, il est infiniment probable que c'est ce dernier composé qui l'accompagnait depuis le début de l'opération en communiquant à l'eau cette teinte jaune et se retrouvant en fin d'évaporation mêlé aux aiguilles d'acide malonique.

L'hypothèse est donc vérifiée : des produits sous-oxygénés du carbone prennent naissance en premier lieu et leur combustion se traduit finalement par l'unique présence d'anhydride carbonique.

(*) Séance du 12 février 1973.

83, *rue de Saussure*,
75017 *Paris*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre les constantes de couplage* $J_{^{13}C-H}$ *et l'hybridation de quelques éthers cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Galy, Marcel Sarrazin** et **Émile Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ de quelques éthers cyclopropaniques ont été déterminées expérimentalement et par le calcul. Ces valeurs ont été reliées à la réactivité de ces dérivés qui, par rapport au cyclopropane lui-même, apparaissent comme moins réactifs.

Quoique sa mise en œuvre soit récente, la résonance du ^{13}C a déjà fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine du cyclopropane et de ses dérivés [(1) à (10)].

Cette technique apporte en effet des indications intéressantes en ce qui concerne la structure du squelette carboné et en particulier on peut aussi relier la constante de couplage $J_{^{13}C-H}$ entre l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone qui le porte à l'état d'hybridation de ce dernier [(11), (12), (13)].

En première approximation, cette constante de couplage est proportionnelle à ρ, pourcentage de caractère *s* de l'orbitale de ce carbone engagée dans la liaison C—H [(14), (15)] :

$$J_{^{13}C-H} = 500\, \rho_{C-H}.$$

L'introduction d'un substituant électronégatif X et son effet sur les propriétés de la liaison a été étudiée par Bent (16) qui l'a relié à ρ et a proposé une règle qualitative. Selon lui, le remplacement de X par un substituant plus électronégatif entraîne des variations de la structure électronique qui peuvent être reliées à une modification de l'hybridation tendant à augmenter le caractère *s* dans la liaison C—H voisine. Ceci est d'ailleurs confirmé par un certain nombre de valeurs expérimentales telles longueurs de liaison, angles de liaison, couplages $J_{^{13}C-H}$.

Cette modification de la valeur de ρ relative à la liaison C—H entraîne une variation des valeurs de ρ pour les trois autres liaisons du carbone considéré : la somme des quatre pourcentages ρ devant être égale à 1. La manière la plus simple de tenir compte de cette variation $\Delta\rho$ pour une liaison est de considérer que l'ensemble des trois autres liaisons est affecté d'une variation égale en valeur absolue et opposée à $\Delta\rho$ et que chacune de ces liaisons est affectée également et voit son caractère *s* modifié de

— $\Delta\rho/3$. Ainsi, si nous comparons le cyclopropane et un de ses dérivés alcoxylés, la variation $\Delta\rho$ sur ρ pour l'orbitale engagée dans la liaison C—H puis C—OR doit entraîner une variation $\Delta\rho/3$ pour les trois orbitales engagées dans les deux liaisons C—C du cycle et la liaison C—H.

La RMN du ^{13}C doit nous permettre de déterminer expérimentalement cette variation $\Delta\rho/3$ en comparant les constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ pour le cyclopropane et pour son dérivé substitué. Les valeurs que nous avons déterminées ont été rassemblées dans le premier tableau.

TABLEAU I

	(a)	(b)	(c)	(d)
δ/CH_2I_2	49,7 ([3])	57,08	57,48	71,66
C_1 ($J_{^{13}C_6-H}$)	161 ([17])	161,5	160,3	165
	162 ([18])	–	–	–
C_2	–	105,9	105,12	82,5
	–	181,4	181,4	–
C_3	–	124,77	122,6	78,43
	–	141,65	139,2	140
C_4	–	113,9	105,11	66,89
	–	141,65	126,7	126,5
C_5	–	–	84,46	–
	–	–	124,2	–
C_6	–	–	66,27	–
	–	–	124,2	–

(a) ▷; (b) ▷—O—CH_2—CH_2—OH; (c) ▷—O—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3;
(d) ▷< SCH_2—CH_3, SCH_2—CH_3.

On constate d'abord que les résultats concernant les carbones des chaînes linéaires concordent avec ceux de la littérature, mais surtout que la constante de couplage C_2—H passe de 161,5 *c/s* à 181,4 *c/s* pour les deux alcoxy cyclopropane, ce qui, dans les limites de notre approximation, correspond à une augmentation du caractère *s* des liaisons C—C du cycle.

Ce dernier point est particulièrement important puisque, le cycle cyclopropanique réagissant essentiellement avec les dérivés électrophiles, sa réactivité est directement liée à son caractère éthylénique donc au pourcentage de caractère *p* de ses liaisons; il en résulte que, d'après les résultats observés, les dérivés alcoxylés devront être moins réactifs que le cyclopropane lui-même.

Cette technique expérimentale nous a permis d'une part de retrouver les résultats de la réactivité chimique des éthers cyclopropaniques ([24]) et d'autre part, de confirmer des calculs théoriques menés selon la méthode C. N. D. O./2 ([19]) et effectués en utilisant les indices de réactivité de Wiberg ([20]) ou de Trindle et Sinanoglu ([21]), $J_{^{13}C-H} = 500\ P^2_{1s(H)-2s(C)}$ [([22]),

([23])] P^2 étant le carré des populations électroniques des orbitales μ et ν des deux atomes liés A et B. Cette relation est à rapprocher des travaux de T. Yonezawa ([22]) et F. B. Van Duijneveldt ([23]). Il faut cependant noter que, contrairement à ces derniers, nous avons normé la valeur de P^2. Les valeurs calculées de $J_{^{13}C-H}$ sont en bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement. Ainsi, les valeurs de $J_{^{13}C-H}$ passent de 145-147 *c/s* pour le carbone 1 (non substitué) à 157,8 *c/s* pour le carbone alcoxylé 3 et on constate que le rapport :

$$\frac{J_{^{13}C_1-H}}{J_{^{13}C_3-H}}$$

est du même ordre en utilisant les valeurs expérimentales ou les valeurs calculées.

Tableau II

Composé		(a)	(b)	(c)	(d)
$J_{^{13}C-H}$..........	C_1—H_1	147,01	146,71	144,74	144,94
Calculés........	C_1—H_2	–	146,62	147,24	147,26
	C_3—H	–	155,08	157,28	157,81

(a) ▷; (b) ▷—OCH_3; (c) ▷—OC_3H_7; (d) ▷—OCH_2CH_2OH.

L'étude des constantes de couplages $J_{^{13}C-H}$ peut donc constituer une approche qualitative de la réactivité du cycle cyclopropanique. Compte-tenu de la facilité de sa détermination expérimentale cette grandeur pourra certainement permettre de comparer et de classer les différents sites réactifs de nombreux dérivés du cyclopropane.

(*) Séance du 12 février 1973.

([1]) K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1415.
([2]) P. R. Certain, V. S. Watts et J. H. Goldstein, *Theoret. Chim. Acta*, 2 (4), 1964, p. 324.
([3]) K. M. Grecely, R. W. Grecely et J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, 74 (13), 1970, p. 2680.
([4]) P. H. Weiner et E. R. Malinowski, *J. Phys. Chem.*, 71 (9), 1967, 2791.
([5]) G. E. Maciel et G. B. Savitsky, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3925.
([6]) J. J. Burke et P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1870.
([7]) G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1947.
([8]) K. W. Grecely, V. S. Watts et J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.*, 30, 1969, p. 184.
([9]) G. Sehrumpf et W. Leuttke, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2635.
([10]) F. G. Weigert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5962.
([11]) N. Muller et D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 768 et 1471.
([12]) J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1427.
([13]) N. Muller, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 4309.
([14]) B. Dishler, *Z. Naturforsch*, 19 *a*, 1964, p. 887.
([15]) E. R. Malinowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4479.
([16]) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.*, 44, 1967, p. 17.

(17) K. B. Wiberg et coll., *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2749.
(18) W. A. Bernett, *J. Chem. Educ.*, 44, 1967, p. 17.
(19) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 5136; 44, 1966, p. 3289. J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 5129.
(20) K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1083.
(21) K. Trindle et O. Sinagoglu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (4), 1969, p. 853.
(22) T. Yonezawa, I. Morishima, M. Fuji et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (7), 1965, p. 1224.
(23) F. B. Duijneveldt, V. M. S. Gil et J. N. Murrell, *Theoret. Chim. Acta*, 83, 1966, p. 4.
(24) J. P. Galy, *Thèse*, Marseille, 1972.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Provence,
Traverse de la Barasse,
13013 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse des isoflavanols, de l'isoflavanone et de l'isoflavone.* Note (*) de MM. **Berdj Serge Kirkiacharian** et **Henri Chidiack**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydroboration suivie d'oxydation des hydroxy-4 phényl-3 coumarines, permet d'accéder aux hydroxy-4 phényl-3 chromannes correspondants (isoflavanols). L'oxydation chromique de l'isoflavanol forme l'isoflavanone dont la déshydrogénation conduit à l'isoflavone.

Selon un plan de recherche consacré à l'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation aux hétérocycles oxygénés, l'un de nous a précédemment étudié les coumarines, les hydroxy-4 coumarines, les chromones, les chromènes et les flavones [(1) à (5)]. C'est ainsi que dans le cas de l'hydroxy-4 méthyl-3 coumarine **1**, de la méthyl-3 coumarine **2** et de la méthyl-3 chromone **3**, le méthyl-3 chromanol-4 *trans* **4** a été isolé [(1) à (3)].

OH, CH_3, O, O — **1**; CH_3, 4, 3, 1, 2, O, O — **2**; O, CH_3, O — **3**

1) B_2H_6
2) NaOH
H_2O_2

OH, CH_3, O — **4**

Forts de ces résultats et afin de les généraliser, nous avons entrepris l'hydroboration des phényl-3 coumarines et des hydroxy-4 phényl-3 coumarines, ce qui devait pouvoir conduire *a priori* [(1) à (3)], aux hydroxy-4 phényl-3 chromannes **6** (isoflavanols) difficilement accessibles par d'autres voies. En effet, l'hydrogénation catalytique des isoflavones **5** n'avait pas permis d'accéder aux isoflavanols **6**; en revanche : les isoflavanones **7**, les isoflavènes-3 **8** et les isoflavannes **9** avaient été isolés en fonction de la durée de l'hydrogénation (6).

O, O — **5**; H_2 / Pt; OH, O — **6**; O, O — **7**; O — **8**; O — **9**

Afin de vérifier la validité de nos hypothèses, la réaction fut tout d'abord appliquée à l'hydroxy-4 phényl-3 coumarine **10** (R = H) obtenue selon [(7), (8)], conformément à une technique bien connue (9), ce qui a permis d'isoler l'isoflavanol **11** selon le schéma ci-dessous.

1) B_2H_6
2) NaOH, H_2O_2
R=H, CH_3, OCH_3

En vue de confirmer la structure de ce premier représentant de la série, cette réaction a été étendue à la phényl-3 coumarine **12**; dans ces conditions, le même isoflavanol **11** a pu être isolé. L'identité des deux isoflavanols obtenus à partir des deux dérivés **10** et **12** a été établie, par l'épreuve du point de fusion mélangé et la superposition de leurs spectres infrarouges.

L'hydroxy-4 phényl-3 chromanne **11** (R = H), cristallisé dans un mélange benzène-hexane, présente un point de fusion de 99°C. Son spectre infrarouge ne présente plus de bande carbonyle lactonique, mais une nouvelle bande ν (OH) = 3 580 cm^{-1} dans $CHCl_3$. Son spectre de masse indique bien l'ion moléculaire M^+ : m/e = 226.

La formation des isoflavanols **11**, à partir des hydroxy-4 phényl-3 coumarines, pourrait s'expliquer par le schéma ci-dessous précédemment envisagé par l'un de nous (3), avec participation de l'hydroxyle énolique, conduisant successivement à l'isoflavone **13**, l'isoflavylium **14** et à l'isoflavène-3 **15** en tant qu'intermédiaires. L'hydroboration suivie d'oxydation de l'isoflavène **15** permettant de former le phényl-3 chromanol-4 *trans* par suite d'une addition *cis* « anti-Markovnikoff », avec rétention de la configuration après oxydation (9).

1) B_2H_6
2) NaOH, H_2O_2

Mais la structure de l'isoflavanol **11** pouvait être également confirmée, s'il était possible de le transformer en isoflavone **13** déjà connue, par l'intermédiaire de l'isoflavanone **16**. De plus, une telle suite de réactions ouvrait une nouvelle voie d'accès aux isoflavanones et aux isoflavones non encore décrites à notre connaissance.

En effet, la plupart des méthodes de synthèse des isoflavones partent d'une ortho-hydroxyphénylbenzylcétone **17** qui est ultérieurement cyclisée par greffage d'une unité en C_1 [10]. Les isoflavanones pour leur part, sont obtenues par hydrogénation ménagée des isoflavones correspondantes.

Enfin, la possibilité de conversion d'un hétérocycle coumarinique en isoflavanone et isoflavone présentait un intérêt supplémentaire, en raison des relations biogénétiques existant entre les phényl-3 coumarines et les isoflavones ainsi que des dérivés du type ptérocarpine, coumestrol et les roténones [10].

L'oxydation de l'isoflavanol **11** (R = H) a donc été effectuée par l'acide chromique selon une technique de la littérature [11]; elle a effectivement permis d'isoler l'isoflavanone **16** (R = H). Ce composé, cristallisé dans un mélange benzène-hexane, présente un point de fusion de 75-76°C. Son spectre infrarouge pris dans $CHCl_3$ n'indique plus de bande hydroxyle, mais une nouvelle bande ν (C=O) à 1685 cm^{-1}. Son spectre de masse présente l'ion moléculaire M^+ : $m/e = 224$.

La déshydrogénation de l'isoflavanone **16** en isoflavone **13** a été achevée par un chauffage de 2 h à 240°C en présence de charbon palladié à 10 %. L'isoflavone ainsi obtenue, présente un point de fusion de 130°C après cristallisation dans l'hexane et son spectre infrarouge ($CHCl_3$) indique une bande à 1640 cm^{-1} caractéristique des γ-pyrones. Sa structure a été établie par comparaison avec un échantillon de référence préparé selon [12]. Les deux isoflavones issues des deux méthodes ont le même point de fusion et leur point de fusion mélangé n'est pas abaissé. Leurs spectres infrarouges sont superposables.

Le schéma ci-dessous représente les réactions ayant permis d'accéder à la même isoflavone **13**.

La réaction d'hydroboration a été également appliquée à l'hydroxy-4 méthyl-7 phényl-3 coumarine (**10** : R = CH_3) et à l'hydroxy-4 méthoxy-7 phényl-3 coumarine (**10** : R = OCH_3) obtenues selon [(7), (8)]; elle nous

a permis d'isoler le méthyl-7 isoflavanol-4 [**11** ; R = CH_3; F 110°C de benzène-hexane; spectre infrarouge, ν (OH) à 3 580 cm^{-1} dans $CHCl_3$ et spectre de masse M^+ : *m/e* = 240] et le méthoxy-7 isoflavanol-4 [**11** : R = OCH_3; F 135°C de benzène-hexane; spectre infrarouge, ν (OH) à 3 580 cm^{-1} dans $CHCl_3$; spectre de masse M^+ : *m/e* = 256].

Enfin l'ensemble des données spectrales (infrarouge, RMN, masse) ainsi que les microanalyses de ces composés, sont en accord avec les structures proposées; elles seront communiquées avec plus de détails dans un prochain Mémoire.

L'application de cette suite de réactions à la synthèse totale d'isoflavanones et d'isoflavones ([13]) ainsi que d'homoisoflavanones et d'homoisoflavones naturelles ([14]) est actuellement en cours.

(*) Séance du 22 janvier 1973.

([1]) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 721.
([2]) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.
([3]) B. S. Kirkiacharian, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([4]) B. S. Kirkiacharian, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2096.
([5]) B. S. Kirkiacharian et D. Billet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3292.
([6]) R. B. Bradbury et D. E. White, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 871.
([7]) G. Mentzer et P. Vercier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1674.
([8]) P. Vercier, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1952.
([9]) G. Zweifel et H. C. Brown, *Org. Reactions*, 13, 1963, p. 1.
([10]) F. M. Dean, *Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds*, Butterworths, London, 1963, p. 366.
([11]) A. W. Gilbody et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1902, p. 1046.
([12]) P. C. Joshi, et K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 513.
([13]) B. S. Kirkiacharian et H. Chidiack (à paraître).
([14]) B. S. Kirkiacharian (à paraître).

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté Française de Médecine
et de Pharmacie,
B. P. n° 5076,
Beyrouth, Liban.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse des sels internes de phosphate d'isothiouronium : préparation des dérivés monosubstitués de l'acide o-phosphorique.* Note (*) de MM. **Hoang-Phuong Nguyen** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

La thiourée réagit sur les dioxaphospholannes et dioxaphosphorinannes, en conduisant aux sels internes d'isothiouronium. En milieu fortement basique, les sels d'isothiouronium se réarrangent avec formation de sulfure d'éthylène et de dérivés monosubstitués de l'acide *o*-phosphorique.

Nous avons décrit récemment [(1), (2)] une nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide *o*-phosphorique par action du cyanure de sodium sur les dioxaphospholannes.

$$\mathrm{A\,P(=O)}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}\Big] + 2\,\mathrm{NaCN} \longrightarrow \mathrm{A\,P(=O)}\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown ONa\end{matrix}$$

Dans les Notes précédentes [(3), (4)], nous avons montré que l'action de la triméthylamine sur les dioxaphospholannes-1.3.2 et dioxaphosphorinannes-1.3.2 conduit à la formation des sels internes (I).

$$\mathrm{A\,P(=X)}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}(CH_2)_n + N(CH_3)_3 \longrightarrow \mathrm{A\,P}\begin{matrix}\diagup O(CH_2)_n\overset{+}{N}(CH_3)_3 \\ \overset{\cdots}{\diagdown} X \\ O^-\end{matrix} \quad (I)$$

$X = O, S \qquad n = 2, 3 \qquad A = ArO, RO, R_1R_2N-$

Si l'on remplace la triméthylamine par la thiourée, on obtient des sels internes d'isothiouronium (III).

$$\underset{(II)}{\mathrm{A\,P(=O)}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}(CH_2)_n} + S=C(NH_2)_2 \longrightarrow \underset{(III)}{\mathrm{A\,P(=O)}\begin{matrix}\diagup O(CH_2)_n\,S\,C(\overset{+}{=}NH_2)NH_2 \\ \diagdown O^-\end{matrix}}$$

Si l'on fait réagir en milieu acétonique ou DMSO-CH_3CN à reflux, la thiourée (en excès de 20 %) et les composés (II), on obtient au bout de quelques heures un abondant précipité de sels internes d'isothiouronium (III) dont Mizrath et coll. (5) ont décrit quelques représentants.

Si le groupement A est un reste aminé ($A = R_1\,R_2\,N-$), la réaction d'ouverture des dioxaphospholannes est très lente ou presque nulle en milieu acétonique. De même, la formation de sels d'isothiouronium (III) s'avère difficile avec les dioxaphosphorinannes-1.3.2. Le mélange « DMSO-

CH_3CN » (2/3, v/v) permet d'améliorer nettement les rendements de la réaction d'ouverture. Le tableau I rassemble les composés (III) obtenus :

TABLEAU I

$$A-P(=O)(O^-)-O(CH_2)_n\,S\,C(\overset{+}{=}NH_2)NH_2$$

	A	n	Solvant	Rdt (%)	F (°C)
1.	$(CH_3)_2CHO$	2	Acétone	78	231
2.	$C_6H_{11}O$ (cyclohexyl-O)	2	»	75	218-219
3.	C_6H_5O	2	»	82	223
4.	$Cl-C_6H_4-O$	2	»	80	227
5.	$C_{10}H_7O$ (naphtyl-O)	2	»	75	233 (déc)
6.	$O(CH_2CH_2)_2N-$	2	DMSO / CH_3CN	17	213
7.	C_6H_5O	3	Acétone	40	174
			DMSO / CH_3CN	80	
8.	$Cl-C_6H_4-O$	3	DMSO / CH_3CN	80	228

RMN ¹H $n=2$, $\delta(CH_2S-C\lessgtr+) = 3.4.10^{-6}.-6$ cps

$n=3$, $\delta(CH_2S-C\lessgtr+) = 3.17.10^{-6}.-6$ cps

HYDROLYSE BASIQUE. — Les sels d'isothiouronium sont peu solubles dans l'eau, stables en milieu neutre ou acide.

En milieu fortement basique (NaOH, NEt_3—), les dérivés du dioxaphospholanne (III, $n = 2$) se décomposent en conduisant aux phosphates monosubstitués (IV) et au sulfure d'éthylène ($\delta = 2{,}4.10^{-6}$ $CHCl_3$-TMS). Ainsi quelques monophosphates (IV) sont obtenus au moyen de 3 parties de base et d'1 partie de sel (III, $n = 2$) dans un mélange « eau-chloroforme » au bout de 24 h à température ambiante (tableau II) .

TABLEAU II

$$A{-}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{P}O_2B_2$$

A	Base (B)	Rdt (%)
$(CH_3)_2CHO$	NaOH	70
	$NH(CH_3)_2$	90
cyclohexyl-O	NaOH	60
phényl-O	NaOH	55
	NEt_3	80
Cl-phényl-O	NaOH	74
naphtyl-O	NEt_3	80

Le réarrangement en monophosphate semble provoqué d'abord par libération du mercaptan en milieu basique [([6]), ([7])] suivie d'une attaque nucléophile du soufre en β.

$$A{-}P(=O)(O^-)OCH_2CH_2SC(NH_2)_2^{+} \xrightarrow{OH^-} A{-}P(=O)(O^-)OCH_2CH_2S^- + H_2NC{\equiv}N + H_2O$$

$$A{-}P(=O)(O^-)OCH_2CH_2S^- \longrightarrow A{-}P(=O)(O^-)_2 + S\triangleleft$$

(IV)

(*) Séance du 22 janvier 1973.

([1]) T. T. NGUYEN et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1125.

([2]) T. T. NGUYEN et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 213.

([3]) P. CHABRIER, T. T. NGUYEN et D. LEMAITRE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1802.

([4]) H. P. NGUYEN, T. T. NGUYEN et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1465.

([5]) L. MIZRATH, V. G. YAKOVLEV, E. M. YUKHMO et V. I. MAMONOV, *J. Gen. Chem.* (Rus.), 42, n° 8, 1972, p. 1695-1700.

([6]) E. E. REID, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, 1, Chemical Pub. Co., New York, N. Y. 1958, p. 32.

([7]) B. C. COSSARD, J. O. FOURNIER, D. L. FIELDS et D. D. REYNOLDS, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 93.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel Delépine,
C. N. R. S.-D. R. M. E,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énamination et acylation de la Δ^{1-9}-octalone-2 par les ynamines.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Ficini** et M. **Jean d'Angelo**, présentée par M. Henri Normant.

Les ynamines se comportent vis-à-vis de la Δ^{1-9}-octalone-2 comme des agents d'énamination pour conduire à la monoénamine de l'acyl-octalone, **6**.

Par hydrolyse les adduits **6** obtenus fournissent des acyl-1 octalones, et par réduction catalytique ou chimique, suivie d'hydrolyse, conduisent d'une manière stéréospécifique aux acyl-1 décalones *cis* ou *trans*.

La cycloaddition des ynamines avec les énones de conformation transoïde comme la cyclopenténone [1] ou les cyclohexénones [2] engendre des amino-bicyclénones du type **1**.

Nous montrons ici qu'un processus totalement différent intervient lorsque la double liaison carbone-carbone des cyclénones est substituée en β du carbonyle par un groupement alcoyle et décrivons nos premiers résultats concernant la Δ^{1-9}-octalone-2, **4**.

Le N, N-diéthylaminopropyne, en effet, ainsi d'ailleurs que le N, N-diméthylamino-méthylthioéthylène, ne donne pas avec l'octalone **4** le composé d'addition cyclisé **2** susceptible comme **1** de s'ouvrir après hydrolyse [3] et d'engendrer une *cis*-décalone alcoylée à la jonction des cycles, telle que **3**, mais se comporte vis-à-vis de cette cétone comme agent « d'énamination » pour conduire à un produit d'addition du type **6** :

a) R = H, R′ = Me b) R = Me, R′ = Et

Dans le cas des énones encombrées en β comme l'octalone, la vitesse d'attaque de la double liaison carbone-carbone est considérablement ralentie par empêchement stérique et les ynamines se révèlent être suffisamment basiques [(4), (5), (6)] pour arracher un des protons allyliques de l'énone : le composé d'addition primaire **5** formé par ce processus n'est pas isolé mais se transpose *in situ* en **6**.

Le mélange stœchiométrique d'octalone (7) et d'ynamine (8) ou du N, S-acétal de cétène (9) est porté à l'ébullition dans l'acétonitrile. La réaction est terminée après 48 h pour **6** *b* (Rdt 55 %) et 24 h pour **6** *a* (Rdt 75 %).

Les composés d'addition **6** sont séparés des produits neutres par distillation, puis acidification à l'aide d'une solution N de HCl (qui n'hydrolyse pas la fonction énamine) et neutralisation du sel formé à la base. On remarque que dans le spectre de RMN (« Varian » T 60, CCl_4, référence interne TMS) du composé d'addition **6** *b* distillé (non traité à l'acide), le proton vinylique se présente sous l'aspect de deux quadruplets, d'intensité voisine, centrés respectivement à 3,8 et $4,2.10^{-6}$, alors que ce même proton vinylique se présente sous l'aspect d'un quadruplet unique centré à $4,2.10^{-6}$ lorsque le composé d'addition **6** *b* est régénéré de son sel par traitement basique. Ces données de RMN suggèrent que l'un des deux isomères géométriques du composé d'addition **6** *b* formé par réaction de l'octalone sur l'ynamine s'est isomérisé en isomère le plus stable. Si tel est le cas, le processus qui préside à la formation des composés d'addition **5** ne doit pas être concerté (de type « ène synthèse ») mais ionique. L'attaque de la base conjuguée **8** de l'octalone peut se faire sur les deux faces de l'ion cétène-immonium **9** formé par protonation de l'ynamine et conduit au mélange **5** *b* des deux isomères évoluant en **6** *b*, alors qu'un processus concerté aurait engendré le seul isomère **7**.

Les caractéristiques des composés d'addition isolés sont les suivantes :

6 *a* : $É_{0,5}$ 127°C ; infrarouge (film) : 1670, 1600 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : $3,65.10^{-6}$ s (1 H), $3,30.10^{-6}$ s (1 H), $2,5.10^{-6}$ s (6 H) ; ultraviolet : λ_{max} (cyclohexane) : 237 nm ; ε 16 500.

6 *b* (isomère le plus stable) : $É_{0,1}$ 128°C ; infrarouge (film) : 1670, 1630, 1600 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) : q à $4,2.10^{-6}$ (1 H) ; ultraviolet : λ_{max} (cyclohexane) : 237 nm ; ε 17 500.

Si la fonction énamine de ces composés d'addition ne s'hydrolyse que très lentement en milieu acide, elle s'hydrolyse par contre en milieu neutre. C'est ainsi que **6** *b* conduit par action de l'éthanol aqueux (2 h à l'ébullition) à l'octalone **10**, acylée en α du carbonyle :

10 : $É_{0,5}$ 126°C; Rdt 65 %; infrarouge (film) : 1700, 1665, 1610 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} (cyclohexane) : 235 nm; ε 11 500; spectre de masse : $M^{+} = 206$.

L'hydrogénation catalytique de **6** *b* en présence de PtO_2 dans l'éthanol à 95 %, à la pression atmosphérique, s'accompagne également de l'hydrolyse de la fonction énamine et conduit stéréospécifiquement à l'α-acyl-*cis*-décalone **11** : $É_{0,5}$ 115°C; Rdt 70 %; infrarouge (film) : 1715, 1600 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 292 nm; ε 4 400; spectre de masse : $M^{+} = 208$. Cette β-dicétone **11**, caractérisée par sa dégradation basique (NaOH 10 %, 2 h à reflux) en *cis*-décalone **13** (identifiée à un échantillon authentique) et en cétoacide **14** : [$É_{0,3}$ 150°C] (rapport **13**/**14** : 3/2) est exempte de son isomère *trans* **12**. L'acyl *trans* décalone **12** : [F 58°C,

Rdt 20 %; infrarouge (nujol) : 1730, 1710 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 293 nm; ε 59; RMN (CCl_4) : d à $3,1.10^{-6}$ (1 H) J = 11 Hz] est préparée en réduisant **6** *b* par le lithium dans l'ammoniac liquide, suivi d'un traitement à l'éthanol à 95 % (2 h reflux). La rupture basique de l'isomère **12** (mêmes conditions que l'isomère *cis*) conduit à la *trans* décalone **15** (identifiée à un échantillon authentique) et au céto-acide **16** : [F 74°C] (rapport **15**/**16** : 1/30.

L'acylation des cyclénones est difficilement réalisable par les méthodes classiques utilisant les dérivés d'acides carboxyliques; un cas d'acylation par voie photochimique d'énones stéroïdiques est par contre

décrit [10]. Nous avons ici une méthode simple d'acylation régiospécifique de l'octalone et des décalones. Nous poursuivons nos recherches avec des octalones substituées et avec différentes cyclénones pour étudier la généralité et les limites de la méthode d'acylation aux ynamines.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) J. Ficini et A. Krief, *Tetr. Lett.*, 1969, p. 1431.

(2) J. Ficini et A. M. Touzin, *Tetr. Lett.*, 1972, p. 2093.

(3) J. Ficini et A. Krief, *Tetr. Lett.*, 1970, p. 1397.

(4) M. E. Kuehne et J. P. Sheeran, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4406.

(5) J. Ficini, A. Bonenfant et C. Barbara, *Tetr. Lett.*, 1972, p. 41.

(6) J. Ficini et J. P. Genêt, *Tetr. Lett.*, 1971, p. 1565; J. Ficini, J. d'Angelo, J. P. Genêt et J. Noiré, *Tetr. Lett.*, 1971, p. 1569.

(7) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landes, J. Szmuszkovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.

(8) J. Ficini et C. Barbara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2787; H. G. Viehe, *Ang. Chem. Int. Ed.* (Revue d'ensemble), 6, 1967, p. 767. Le N, N-diéthylaminopropyne est commercial : Établissements « Fluka ».

(9) R. Gompper et W. Elser, *Tetr. Lett.*, 1964, p. 5208.

(10) A. Yogev, M. Gorodetsky et Y. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5208; M. Gorodetsky et Y. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5213.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre de résonance magnétique nucléaire en phase nématique et structure du paraxylène.* Note (*) de M. **Daniel Canet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre complexe RMN du paraxylène, partiellement orienté dans un solvant nématique, a été analysé. La position des protons dans la molécule a pu être déterminée. On constate une légère contraction du cycle aromatique.

Le travail, que nous rapportons ici, fait suite à l'étude du tétrachloro-*p*-xylène, du 2.5-dichloro-*p*-xylène et de la 2.5-diméthylpyrazine dissous dans un solvant nématique [(1), (2), (3)]. Du paraxylène (« Fluka », puriss.) a été dissous à raison de 20 % mol. dans le *p*-N-butyl-*p'*-méthoxyazoxybenzène (« Merck IV Licristal »). Le spectre protonique, à 90 MHz, a été enregistré à 28°C à l'aide d'un appareil « Bruker » HX 90 fonctionnant en balayage de fréquence. L'échantillon, de 10 mm de diamètre, contenait également un capillaire fin rempli de cyclohexane dont le signal permet de réaliser une bonne stabilisation champ-fréquence. Du fait de l'étalement exceptionnel du spectre (18 kHz), nous avons eu recours à la fréquence de modulation de 12,5 kHz. Les mesures ont été effectuées en observant la première bande latérale, la bande centrale étant annulée. Les raies, particulièrement nombreuses, sont relativement larges (20 à 30 Hz). Les 133 transitions, que nous avons retenues, nous ont permis d'analyser le spectre selon une méthode précédemment publiée (2). Les paramètres RMN (i. e. : les déplacements chimiques ν, les couplages directs D et les couplages scalaires J), figurant en hertz dans le tableau ci-dessous, corres-

TABLEAU

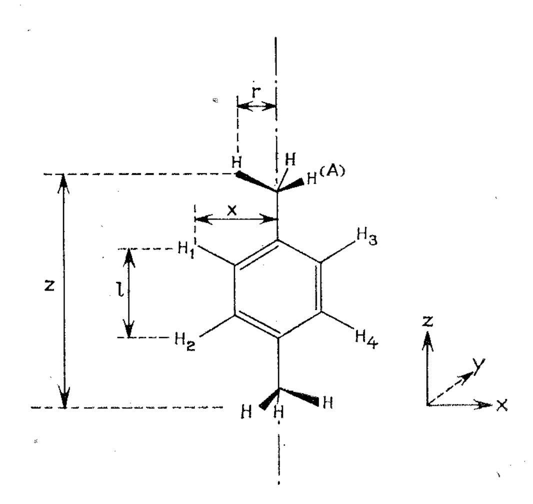
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
395,0 ± 1,0	2102,7 ± 0,4	—71,8 ± 0,4	—401,8 ± 0,3	—140,5 ± 0,3	—1623,2 ± 0,5	—86,5 ± 0,5	—8,0 ±0,5

(a) ν (H)—ν (CH_3); (b) D (CH_3); (c) D (CH_3, CH_3); (d) D (CH_{3A}, H_1); (e) D (CH_{3A}, H_2); (f) D_{12}; (g) D_{13}; (h) D_{14}.

pondent à un écart type de 2,7 Hz, ce qui est convenable eu égard à la largeur de raie et au temps d'enregistrement d'un spectre aussi étalé.

Au cours des calculs, les couplages scalaires ont été fixés aux valeurs suivantes (4) : J (CH_3, CH_3) = 0,6; J (CH_{3A}, H_1) = —0,7; J (CH_{3A}, H_2) = 0,4; J_{12} = 8,0; J_{13} = 2,0; J_{14} = 0,5.

Du fait de la symétrie de la molécule, la définition de l'orientation du paraxylène ne nécessite que deux paramètres S_{xx} et S_{zz} [5]. En considérant l'expression théorique des couplages directs, il est possible d'éliminer ces coefficients et d'établir ainsi des relations ne faisant intervenir que les distances interatomiques et les couplages expérimentaux. En définissant



$u = 2\,x/l$, $v = z/r$, $w = l/2\,r$ et en supposant une rotation libre pour les deux groupements méthyle [6], il vient

$$(1 + u)^{5/2}\,D_{14} - u^5\,D_{13} = D_{12},$$

$$\frac{D\,(CH_3,\,CH_3)}{D\,(CH_3)} = \frac{3\sqrt{3}}{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{1 - \cos\theta - v^2}{(2 - 2\cos\theta + v^2)^{5/2}}\,d\theta,$$

$$D\,(CH_{3A},\,H_1) = \frac{1}{2\,\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\theta}{\left[u^2 w^2 + 1 + 2\,uw\cos\theta + \left(\frac{v}{2} - w\right)^2\right]^{5/2}}$$

$$\left\{3\,D_{13}\,u^3 w^3\,[\cos 2\,\theta + u^2 w^2 + 2\,uw\cos\theta] - 6\sqrt{3}\,D\,(CH_3)\left[\left(\frac{v}{2} - w\right)^2 - \sin^2\theta\right]\right\}.$$

Ces trois relations nous ont conduits aux résultats suivants : $u = 1{,}736 \pm 0{,}005$; $v = 6{,}428 \pm 0{,}01$; $w = 1{,}186 \pm 0{,}005$. A l'aide de ces valeurs, il est alors possible de recalculer D (CH_{3A}, H_2), inutilisé jusqu'ici et on obtient $-138{,}8 \pm 0{,}8$. Le léger écart entre cette valeur et la valeur expérimentale peut avoir diverses origines : une sous-estimation des incertitudes sur les grandeurs expérimentales, l'effet des vibrations ou peut-être une légère gêne à la rotation.

Pour accéder, de façon absolue, à la position des protons dans la molécule et aux coefficients d'orientation, il est nécessaire de formuler une hypothèse. Nous avons donc supposé que r valait 1,03 Å, ce qui nous a conduits aux résultats suivants : $x = 2{,}12 \pm 0{,}01$ Å; $l = 2{,}44 \pm 0{,}01$ Å;

$z = 6{,}62 \pm 0{,}01$ Å ; $S_{xx} = -0{,}054 \pm 0{,}005$; $S_{zz} = 0{,}199 \pm 0{,}003$. L'hypothèse faite plus haut semble raisonnable. Elle l'est d'autant plus que la distance du méthyle au centre du cycle ainsi déterminée est analogue à celle déterminée par spectroscopie micro-ondes dans le toluène ([7]).

Du point de vue structural, deux points intéressants sont à noter : la quantité z/r est la même, aux incertitudes expérimentales près, que dans le tetrachloro-*p*-xylène et le 2.5-dichloro-*p*-xylène [([1]), ([2])] ; d'autre part, les valeurs obtenues pour x et l montrent que le cycle se contracte également dans les deux directions. Ce dernier résultat concorde avec les études du toluène effectuées par spectroscopie micro-ondes ([7]) et par RMN en phase nématique ([8]).

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) D. Canet et P. Granger, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1345.
([2]) D. Canet et R. Price, *J. Magnet. Resonance*, 9, 1973, p. 35.
([3]) D. Canet, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 315.
([4]) C. J. Mac Donald et W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1002.
([5]) A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, A 19, 1964, p. 161.
([6]) J. Haupt et W. Mueller-Warmuth, *Z. Naturforsch.*, 23 A, 1968, p. 208.
([7]) H. D. Rudolph, Communication personnelle.
([8]) P. Diehl, H. P. Kellerhals et W. Niederberger, *J. Magnet. Resonance*, 4, 1971, p. 352.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex*
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Interactions Moléculaires.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude vibrationnelle des diphényl-2.4 pentanes méso et racémique dans la région* 400-30 cm^{-1}. Note (*) de MM. **Bruno Jasse** et **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude vibrationnelle des diphényl-2.4 pentanes méso et racémique a été effectuée entre 400 et 30 cm^{-1} par spectrographie infrarouge et Raman. L'influence de la conformation sur certaines vibrations fondamentales est mise en évidence, en particulier pour la vibration 10 *b* du noyau benzénique.

L'attribution des vibrations observées en dessous de 100 cm^{-1} est délicate et nécessite des études complémentaires.

L'étude vibrationnelle du polystyrène a fait l'objet de nombreux travaux mais le problème s'avère complexe par suite de l'existence de différentes configurations et conformations de la chaîne macromoléculaire qui rendent parfois délicate l'interprétation de certaines bandes d'absorption.

Le diphényl-2.4 pentane est la molécule modèle la plus simple du polystyrène. Il possède deux isomères configurationnels, méso et racémique et le tableau I résume les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire en ce qui concerne le pourcentage des différents conformères présents dans chaque isomère [1], ainsi que leur symétrie.

Tableau I

Isomères	Conformères		Symétrie
Méso................	tg^+	1,00	C_1
Racémique...........	tt	0,75	C_2
	$g^- g^-$	0,25	C_2

Certaines vibrations fondamentales de ces molécules sont influencées par la conformation, en particulier les vibrations du noyau benzénique sensibles aux substituants, ainsi que les vibrations de déformation de la chaîne aliphatique.

Nous avons étudié les diphényl-2.4 pentanes méso et racémique dans la région 400-30 cm^{-1}, et les résultats expérimentaux obtenus en spectrographie infrarouge et Raman sont donnés dans le tableau II.

Vibrations fondamentales du noyau benzénique. — Selon Varsanyi [2], trois vibrations fondamentales du noyau benzénique monosubstitué se trouvent en dessous de 400 cm^{-1}. Ces vibrations sont données dans le tableau III. Les spectres infrarouges obtenus présentent plusieurs bandes d'absorption de moyenne ou forte intensité attribuables à ces vibrations.

L'isomère racémique possède une bande forte et large à 166 cm^{-1}, que nous avons attribuée à la vibration 10 *b* des deux conformères. La bande

d'absorption de moyenne intensité à 239 cm^{-1} peut provenir de la vibration 9 *b* et celle située à 405 cm^{-1} de la vibration 16 *a*. Il semble que la bande d'absorption à 329 cm^{-1} soit un harmonique de la vibration 10 *b*.

L'isomère méso présente deux bandes intenses à 151 et 188 cm^{-1}. Nous les avons attribuées à la vibration 10 *b*. Cet isomère ne possède qu'un seul conformère, mais la conformation locale de la chaîne aliphatique est différente pour les deux noyaux benzéniques. Harris et Thorley ([3]) ont mis en évidence l'influence de la conformation sur la vibration 10 *b*, dans le cas des *n*-butyl et *n*-amyl benzènes. Les deux autres vibrations fondamentales, moins sensibles aux substituants, ont des fréquences voisines de celles de l'isomère racémique : 236 cm^{-1} pour la vibration 9 *b* et 405 cm^{-1} pour la vibration 16 *a*.

TABLEAU II

Fréquences des vibrations du diphényl-2.4 pentane en dessous de 400 cm^{-1}.
f : faible; m : moyenne; F : forte; l : large; dp : dépolarisée; p : polarisée.

Isomères				
Méso		Racémique		
Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	Attribution
93 f	–	90 f		
151 m	148 dp	–	–	10 *b*
–	–	166 F	179 dp	10 *b*
188 F	190 dp	–	–	10 *b*
–	208 dp	210 f, l	210 dp	Torsion CH_3
236 m	–	239 m	–	9 *b*
265 f	265 dp	283 f	272 dp	C—Ĉ—C
300 m	308 p	329 m	332 p	Harmonique 10 *b*
366 f	369 p	376 f	–	C—Ĉ—CH_3
405 m	405	405 m	408	16 *a*

L'harmonique de la vibration 10 *b* de plus basse fréquence est à 300 cm^{-1}.

VIBRATIONS DE LA CHAÎNE ALIPHATIQUE. — Les vibrations à considérer, dans la zone de fréquences étudiée, sont celles de déformation C—Ĉ—C et de torsion C—C.

En ce qui concerne les vibrations de déformation, les tentatives d'attribution, basées sur des études antérieures portant sur des *n*-alkyl benzènes ([3]) et des *n*-paraffines ([4]) sont données dans le tableau II. Nous n'avons pas observé de façon significative la présence de bandes d'absorption plus nombreuses, dues à l'existence des deux conformations différentes, dans le cas de la molécule racémique. Il convient de noter cependant des différences de 10 à 15 cm^{-1} pour la position de deux bandes de vibration entre les isomères méso et racémique.

La vibration de torsion du groupement méthyle pourrait correspondre à la bande à 210 cm^{-1}. En se basant sur les résultats obtenus par Snyder ([4])

sur les *n*-paraffines, les vibrations de torsion de la chaîne sont attendues en dessous de 110 cm^{-1}. Les spectres obtenus entre 90 et 30 cm^{-1} sont difficiles à interpréter et cette région nécessite des études complémentaires.

TABLEAU III

Vibrations fondamentales du benzène monosubstitué en dessous de 400 cm^{-1} (²)

Numérotation	Espèce de vibration (groupe ponctuel) C_{2v}	Intervalle de fréquence (cm^{-1})	Description approximative
10 *b*	B_1	140-200	C—X hors du plan
9 *b*	B_2	200-400	C—X dans le plan
16 *a*	A_2	390-420	C—C hors du plan

Le diphényl-2.4 pentane a été préparé par la méthode d'Overberger et Bonsignore (⁵) et les deux isomères ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse sur un appareil « Thomson » THN 102. Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un appareil « Beckman » IR 11 au laboratoire de Chimie physique du C. N. R. S., par Mlle Laferrière et d'un interféromètre « Grubb Parsons » IS 3 au laboratoire de Spectroscopie moléculaire et cristalline de l'Université de Paris VI, par Mlle Le Postollec.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre « Coderg » PH 1.

(*) Séance du 26 février 1973.

(¹) F. A. Bovey, *High resolution NMR of macromoleeules*, Academic Press, New York and London, 1972, p. 190.

(²) G. Varsanyi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Academic Press, New York and London, 1969.

(³) R. K. Harris et M. Thorley, *J. Mol. Spectr.*, 42, 1972, p. 407.

(⁴) R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 47 (4), 1967, p. 1316.

(⁵) C. G. Overberger et P. V. Bonsignore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5427.

Laboratoire
de Physicochimie structurale
et macromoléculaire,
associé au C. N. R. S. n° 24,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Écoulements comparés de l'hélium et de l'oxygène à travers le chromite de magnésium.* Note (*) de Mmes **Danielle Ciosmak-Galland** et **Denise Delafosse**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les vitesses d'écoulement de l'hélium et de l'oxygène à travers le chromite de magnésium, sont déterminées entre 30 et 400°C. L'évolution, en fonction de la température, du taux d'écoulement superficiel de l'oxygène, évalué par rapport à l'hélium pris comme gaz de référence non chimisorbable, est relié aux quantités adsorbées et aux chaleurs d'absorption de l'oxygène sur le chromite de magnésium dans le même domaine de température.

Au cours d'une Note précédente ([1]), nous avions comparé l'écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers le chromite de magnésium, et utilisé la représentation de Sun Tak Hwang ([2]), $Q\sqrt{MT} = f(T)$, dans laquelle Q est un coefficient de perméabilité ($Q = K/RT$ avec $K = B\sqrt{8\,RT/\pi\,M}$ dans le cas d'un écoulement de type Knudsen), M désigne la masse molaire du gaz et T la température à laquelle s'effectue l'écoulement. Dans le cas de l'écoulement de l'hélium, nous avions remarqué que $Q\sqrt{MT}$ était une

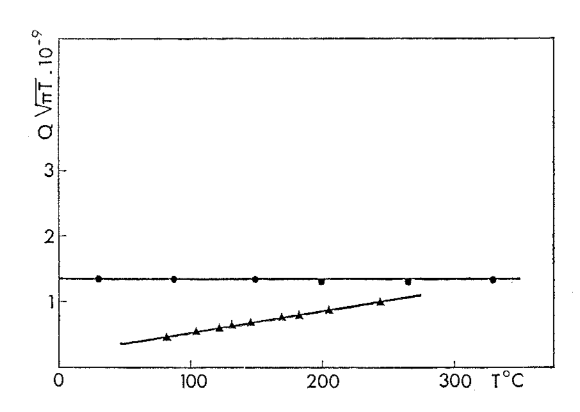


Fig. 1. — Écoulement d'hélium à travers deux échantillons de chromite de magnésium.
Triangles : cellule III; Points : cellule IV.

fonction croissante de T au lieu d'être fonction constante, cas d'un gaz non adsorbable suivant une loi de Knudsen. Cependant ce résultat ne nous paraissait pas lié à une chimisorption du gaz sur le chromite de magnésium.

Sur un échantillon de nature identique, mais de tassement différent, nous observons un écoulement conforme à la loi de Knudsen (*fig.* 1). Il est donc justifié d'utiliser l'hélium comme gaz de référence, ainsi que l'ont fait d'autres auteurs [([3]) à ([8])] pour l'étude de l'écoulement de gaz adsorbables.

L'écoulement de l'oxygène conduit dans le même domaine de température (30 à 400°C), de pression moyenne (50 à 200 Torr) et de différence de pression (0,3 à 15 Torr) à la courbe de la figure 2. Comme dans le cas de l'ammoniac, on observe une augmentation de l'écoulement global par

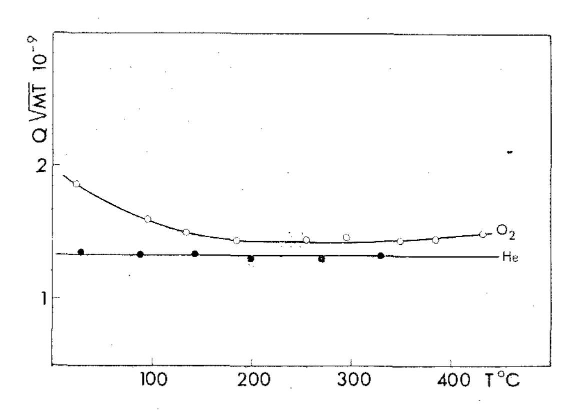


Fig. 2
Écoulement d'hélium et d'oxygène à travers le chromite de magnésium (cellule IV).

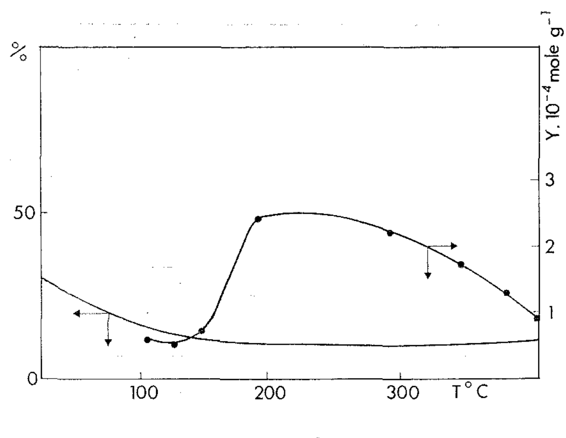


Fig. 3
Taux d'écoulement superficiel de l'oxygène à travers le chromite de magnésium.
Y = f(T) : isobare d'adsorption de l'oxygène sur le chromite de magnésium, P = 5 Torr.

rapport à l'hélium que l'on peut attribuer à de la diffusion superficielle. Les résultats précédents nous avaient conduit à comparer les taux d'écoulement superficiel dans l'écoulement global à la quantité d'ammoniac adsorbée. Si de la même façon on compare dans le cas de l'oxygène les courbes de la figure 3 (pour l'isobare P = 5 Torr, le recouvrement maximal est atteint), on constate que l'évolution du taux d'écoulement en fonction de la température n'est pas comparable à celle de la quantité adsorbée.

On observe en effet une décroissance jusqu'à 200°C, puis une stabilisation correspondant à un taux de diffusion superficielle voisin de 10 %.

L'étude de l'adsorption et de la conductivité de l'oxygène sur le chromite de magnésium, permet de déterminer une chaleur d'adsorption élevée caractéristique d'une liaison forte entre l'oxygène adsorbé et la surface. De plus, au-delà de 200°C, bien que l'isobare d'adsorption présente un maximum, l'oxygène est chimisorbé sous forme O^- ou O^{2-}, sa mobilité est par suite réduite, ainsi que le taux d'écoulement superficiel. Aux températures inférieures à 200°C, l'oxygène est adsorbé en partie sous forme de molécules O_2 plus mobiles dont la liaison avec la surface est moins forte. L'écoulement superficiel est par conséquent plus important dans ce domaine de température, conformément aux résultats expérimentaux.

Ce résultat n'est pas en contradiction avec ceux obtenus dans le cas de l'ammoniac; en effet des études de thermodésorption ont montré que jusqu'à 300°C la chimisorption de l'ammoniac sur le chromite de magnésium n'est pas dissociante. Par suite, une seule espèce adsorbée migre sur la surface. Le taux de diffusion superficielle dépendra alors de la concentration de cette espèce.

De ces études comparatives de l'ammoniac, de l'oxygène et de l'hélium, il nous semble possible d'envisager deux facteurs principaux dont dépend l'écoulement superficiel :

— la quantité adsorbée : pour un gaz donné le taux d'écoulement superficiel sera d'autant plus important que la quantité adsorbée sera plus grande. C'est le cas de l'ammoniac entre 30 et 300°C;

— la mobilité des molécules chimisorbées liée à l'énergie d'activation de migration. Celle-ci croît avec la chaleur d'adsorption ce qui explique la faible diffusion superficielle de l'oxygène au-delà de 200°C.

Expérimentalement, on ne peut atteindre qu'un taux de diffusion superficielle global qui peut correspondre à la migration de plusieurs espèces, et il ne sera caractéristique de la mobilité d'un gaz adsorbable que si celui-ci n'est adsorbé que sous une seule forme.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) D. Ciosmak-Galland et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 217.
(2) S. T. Hwang, *Ph. D. Thesis*, University of Iowa, 1965.
(3) R. M. Barrer et J. A. Barrie, *Proc. Roy. Soc.*, A, 213, 1972, p. 250.
(4) R. Ash, R. M. Barrer et R. T. Lowson, *Surface Science*, 21, 1970, p. 265-272.
(5) R. M. Barrer et E. Strachan, *Proc. Roy. Soc.*, A, 231, 1955, p. 52.
(6) R. Haul et H. Moesta, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges, Physik. Chem.*, 66, 1962 p. 754.
(7) R. L. Rowell, S. A. Carrano, A. J. de Béthune et A. P. Malinauskas, *J. Colloïd Interface Sci.*, 37, 1971, p. 61.
(8) Y. Horiguchi, R. R. Hudgins et P. L. Silveston, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 76.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude d'une électrode de comparaison utilisable dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Détermination du potentiel redox du fluor et de l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jacques Mougin** et **Jean Royon**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans cette Note, on décrit la réalisation d'une électrode de seconde espèce à mercure. Les critères électrochimiques du couple $Hg/Hg_2F_2/F^-$ sont systématiquement examinés.

Comme exemple d'application, on a déterminé le potentiel redox du fluor et de l'hydrogène.

Le couple électrochimique mercure-fluorure mercureux a été utilisé pour l'étude du comportement des espèces électroactives dissoutes dans le fluorure d'hydrogène anhydre comme solvant [(1), (2)] sans que les critères électrochimiques d'une telle électrode aient été définis.

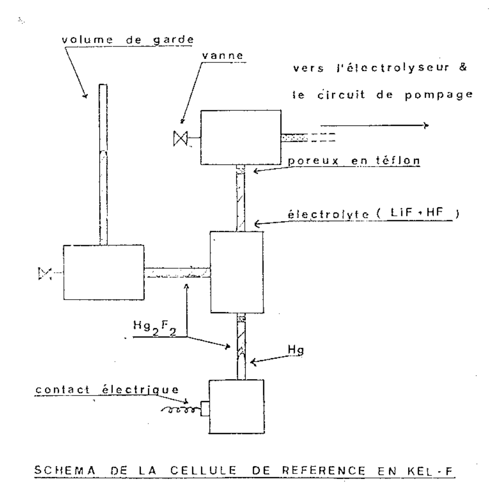


Fig. 1

Au cours d'une étude potentiocinétique dans le fluorure d'hydrogène anhydre, nous avons été amenés à réaliser un tel couple dont nous avons étudié le comportement.

Un schéma de réalisation est donné sur la figure 1.

Le fluorure mercureux est préparé *in situ*. Pour cela, on introduit du mercure sur lequel on dispose de l'oxyde mercureux. On condense alors du fluorure d'hydrogène dans la cellule. L'eau formée au cours de cette préparation est éliminée à l'aide du circuit de pompage.

Les solutions électrolytiques sont préparées à partir de fluorure de lithium pour analyse préalablement introduit dans la cellule en quantité connue

et on condense alors le fluorure d'hydrogène jusqu'à l'obtention de solutions de titre connu.

Le fluorure d'hydrogène est fourni déjà purifié par la Société « Ugine » (SUCP). Il est transféré à l'état gazeux à l'aide d'une rampe en polytrifluorochloroéthylène (kel-F), reliée à un double circuit métallique de pompage.

Le contrôle de pureté du solvant est effectué après condensation par mesure de la conductivité spécifique. Nous avons obtenu couramment une valeur inférieure à $10^{-4}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ à 25°C.

L'électrode étant destinée à des études potentiocinétiques dans le

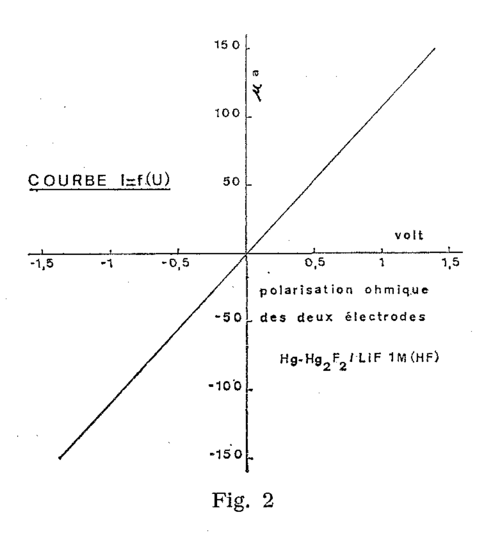


Fig. 2

fluorure d'hydrogène anhydre, nous avons conçu et réalisé un ensemble permettant à la fois la détermination de différents potentiels de décharge et le contrôle de l'électrode de comparaison.

A l'exemple de J. A. Donohue et coll. ([3]), nous avons préféré placer la cellule de référence en dehors de l'électrolyseur afin de limiter les risques de diffusion entre les électrolytes. Une seconde cellule, identique à la première, est placée symétriquement par rapport à la cuve d'électrolyse; elle permet d'étudier, puis de contrôler l'électrode de comparaison au cours de son utilisation.

Pour vérifier la stabilité, la reversibilité et la reproductibilité de l'électrode, nous avons adopté le protocole expérimental suivant :

— comparaison de deux électrodes présumées identiques par la mesure de la différence de potentiel qui existe entre elles lorsque celles-ci sont traversées ou non par un courant donné, positif ou négatif;

— comparaison de ces électrodes à une même troisième;

— contrôle voltampérométrique d'une électrode de comparaison après plusieurs mois d'utilisation.

Le dispositif de mesures électriques comprend essentiellement un potentiostat, asservi ou non à un pilote et un dispositif de mesure de courant. L'électrolyseur qui raccorde les deux cellules de comparaison à étudier est rempli avec une solution de fluorure de lithium 1 M. La cuve d'électrolyse est elle-même équipée de deux électrodes cylindriques (Ø = 2 mm) soit en nickel soit en platine; ces dernières servent d'électrodes indicatrices. Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

En l'absence de passage du courant, la différence de potentiel ne dépasse jamais 10 mV.

L'étude des courbes I = f (U) où U est la tension appliquée entre deux

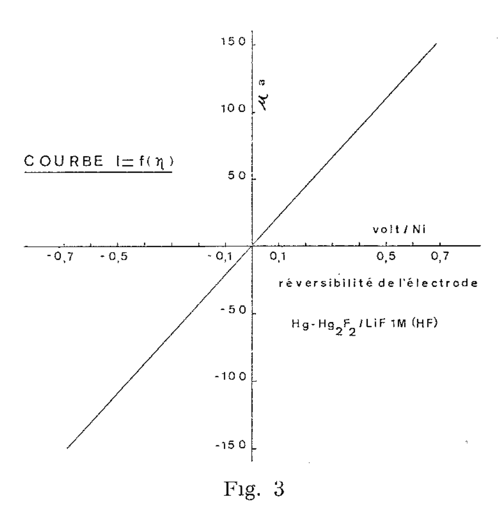


Fig. 3

électrodes identiques et I le courant résultant montre que la polarisation est surtout d'origine ohmique (*fig.* 2).

Nous avons alors étudié la reversibilité des électrodes; pour cela nous avons tracé les courbes de cinétique électrochimique I (η) (*fig.* 3). On constate que la reversibilité est excellente dans un domaine de surtension de — 0,7 à + 0,7 V.

La polarisation mesurée est égale à 4 500 Ω. La mesure de la résistance entre l'électrode indicatrice et la cellule de comparaison donne une valeur sensiblement du même ordre de grandeur. Aussi, nous pouvons affirmer que les performances propres de la demi-pile étudiée sont supérieures à celles que nous indiquons.

Il convient de noter que la reprise du potentiel d'équilibre après polarisation sous un courant égal à 100 μA est pratiquement instantanée (équilibre atteint en moins de 1 s).

La cellule permet de mesurer des potentiels à mieux de 10 mV près sous réserve que le courant dans le circuit de mesure soit inférieur à 2.10^{-6} A. Pour cette raison, le millivoltmètre choisi avait 10^{12} Ω comme

résistance d'entrée ce qui permet de couvrir sans risque toute la gamme des potentiels électrochimiques.

Un autre critère que doit présenter un élément de comparaison est le maintien de la reversibilité dans le temps. Ceci a été contrôlé régulièrement par voltampérométrie. Nous avons pu constater que les courbes $I(\eta)$ restaient des droites passant par l'origine, de pente constante.

Nous avons alors utilisé cette électrode pour déterminer la tension de décomposition du fluorure d'hydrogène.

Pour cela, une électrode indicatrice en platine poli est d'abord saturée en hydrogène par réduction cathodique; ensuite, par un balayage potentiocinétique rapide (1 V/mn), on détermine le potentiel réversible de l'hydrogène au moment où le courant s'annule :

$$E_{H_2} = -0,58 \pm 0,02 \text{ V/Hg-Hg}_2\text{F}_2.$$

En procédant de la même façon, mais par oxydation anodique sur l'électrode en nickel, le potentiel réversible du fluor E_{F_2} se situe à $2,25 \pm 0,03$ V/Hg-Hg_2F_2.

Ainsi, nous pouvons déduire qu'à la pile constituée par la chaîne électrochimique : $Pt/H_2//LiF$ 1 M (HF)$//F_2/Ni$, correspond une force électromotrice de $2,83 \pm 0,05$ V à 25°C, valeur compatible avec la thermodynamique [4]; ceci montre que dans ces conditions, les surtensions sont très faibles aussi bien sur l'anode que sur la cathode.

(*) Séance du 18 décembre 1972.

(1) G. G. Koerber et T. de Vries, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5008.
(2) N. Hackerman, E. S. Snaveley Jr et L. C. Fiel, *Electroch. Acta*, 12, 1967, p. 535.
(3) J. A. Donohue, A. Zletz et R. J. Flannery, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Se.*, 115, n° 10, 1968, p. 1042.
(4) N. Watanabe et B. Chang, *Denki Kagabu*, 37, 1969, p. 198.

J. M. : *C. E. N.*,
91400 *Saclay;*

J. R. : *Laboratoire d'Électrochimie,*
Conservatoire national
des Arts et Métiers,
292, rue Saint-Martin,
75003 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'étude de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux.* Note (*) de Mme **Wafaa Assassa**, MM. **Luc Beaunier**, **André Desestret**, **Michel Froment** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Jean Wyart.

On examine les problèmes soulevés par l'emploi de bicristaux d'axe de flexion ⟨ 001 ⟩. On montre que l'évolution de l'assymétrie le long du joint de grain entraîne une variation de la corrosion intergranulaire évaluée par des examens en microscopie électronique à balayage. L'utilisation de ^{59}Fe comme traceur permet de caractériser l'autodiffusion en volume et intergranulaire dans ces bicristaux.

Nous avons mis précédemment en évidence le rôle important joué par des éléments d'addition sur la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques hypertrempés ([1]). Il nous a paru intéressant de dégager le rôle des facteurs structuraux sur la corrosion intergranulaire. Dans des travaux récents consacrés à l'aluminium, nous avons souligné les possibilités présentées par l'utilisation de bicristaux ([2]). Cette Note est consacrée aux problèmes spécifiques soulevés par la mise en œuvre des bicristaux d'acier inoxydable.

Les bicristaux sont préparés à partir d'un alliage contenant 17,1 % de chrome, 13,5 % de nickel, 0,001 % de carbone et 0,08 % de silicium ([3]); ils présentent des joints de flexion symétrique autour de ⟨ 001 ⟩ et l'angle de désorientation θ entre les deux réseaux est compris entre 10 et 70°. L'attaque intergranulaire est obtenue par maintien potentiostatique dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Elle s'effectue sur une surface soigneusement polie par voie électrolytique. Son importance est évaluée grâce à des observations en microscopie électronique à balayage de l'échantillon ou d'une réplique plastique recouverte d'une mince couche d'or ([2]).

Contrairement au cas des bicristaux d'aluminium, nous avons observé qu'un joint de grain n'est pratiquement jamais rectiligne sur toute l'épaisseur du bicristal; ceci signifie que certaines portions du joint ne sont pas en position parfaitement symétrique. Il peut en résulter, surtout lorsque l'attaque est effectuée dans une direction parallèle à l'axe de flexion, une évolution du fossé intergranulaire le long du joint; on sait en effet que certaines propriétés caractéristiques des joints, comme l'énergie intergranulaire, dépendent de l'asymétrie ([4]). Il nous a donc paru indispensable de repérer, après attaque, la position du joint par microphotographie; le degré d'asymétrie et les caractéristiques du fossé d'attaque sont évalués grâce à une succession de clichés de rayons X et de microscopie électronique à balayage pris le long du joint. La figure 1 montre les résultats obtenus dans le cas d'un bicristal de désorientation θ égale à 37°. On voit sur la partie A de cette figure que le joint n'est proche d'une position symétrique que sur une portion limitée ($\Phi = 2°$). Ailleurs,

l'assymétrie est voisine de 12° sauf dans une zone où elle atteint 33°. Les clichés *a*, *b*, *c* et *d* sur la partie B de la figure 1 montrent que l'attaque intergranulaire se manifeste par un sillon dont on peut mesurer la largeur L

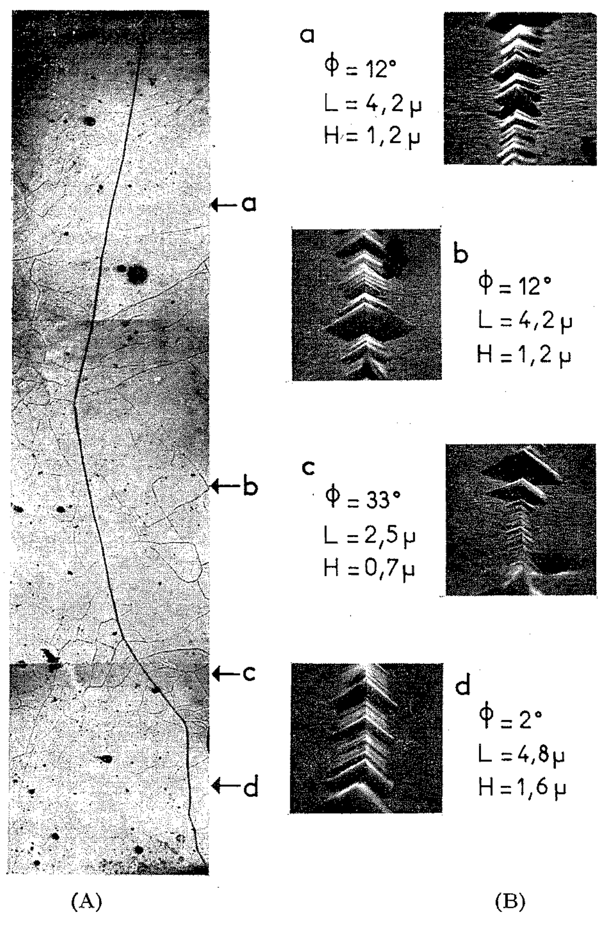


Fig. 1. — Bicristal d'acier inoxydable de désorientation θ égale à 37° après un maintien potentiostatique de 72 h dans H_2SO_4 2 N (t = 25°C) à la tension de 1,1 V/E.C.S.

(A) Aspect général du joint de grain en microscopie optique (G = 45).

(B) Examen en microscopie électronique à balayage (G = 3 000) de l'attaque intergranulaire aux points *a*, *b*, *c* et *d*; L et H sont respectivement la largeur et la profondeur du sillon d'attaque; Φ est l'asymétrie mesurée aux Rayons X.

et la profondeur H. Les valeurs de L et de H restent du même ordre de grandeur pour les deux positions d'assymétrie de 2 et 12°. Par contre, lorsque Φ atteint 33°, on constate une importante diminution de l'attaque intergranulaire. Ces résultats confirment que pour dégager ultérieurement le rôle de la désorientation sur l'attaque intergranulaire, il est indispensable d'évaluer, pour chaque bicristal, l'influence de l'asymétrie.

Pour rattacher plus étroitement la corrosion intergranulaire à certaines propriétés structurales des joints, nous étudions la diffusion intergranulaire de ^{59}Fe dans les mêmes bicristaux, en fonction de l'angle de désorientation. Dans le cadre de cette étude, nous avons déterminé tout d'abord l'autodiffusion en volume de ^{59}Fe sur des monocristaux préparés à partir de bicristaux dont le plan du joint de grain a été éliminé par sciage électrolytique. Une mince couche de ^{59}Fe est déposée sur la face (100) bien polie. Les recuits de diffusion ont lieu sous argon, en présence de copeaux de zirconium, à des températures comprises entre 900 et 1200°C. Les temps de diffusion sont alors fixés entre 16 h et 15 jours. La technique utilisée

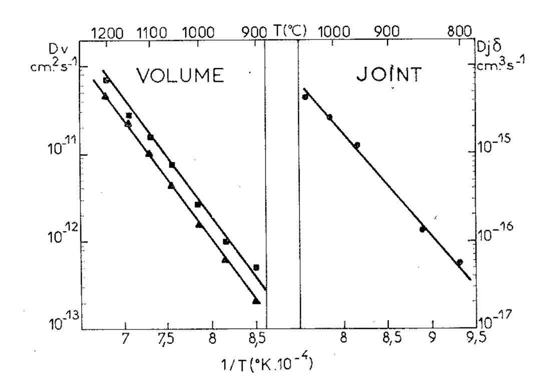


Fig. 2. — Variations des coefficients d'autodiffusion en volume et intergranulaire de ^{59}F en fonction de l'inverse de la température absolue.

(▲) Coefficient d'autodiffusion en volume pour des monocristaux d'acier à 17,1 % de chrome et 13,5 % de nickel.

(■) Coefficient d'autodiffusion en volume pour des échantillons polycristallins d'acier à 16 % de chrome et 14 % de nickel (C = 0,013 % et Si = 0,12 %).

(●) Coefficient d'autodiffusion intergranulaire pour des bicristaux d'aciers inoxydables présentant une désorientation de 20° autour de ⟨ 001 ⟩.

pour mesurer la concentration en radioélément à différentes profondeurs est l'application directe de la méthode de Gruzin généralisée [(5), (6)]. La figure 2 permet de comparer les résultats de mesures avec ceux obtenus en utilisant des échantillons polycristallins de composition voisine (7). On constate que la relation d'Arrhénius conduit à une énergie d'activation identique dans les deux cas ($Q = 62$ kcal.g.at^{-1}). Par contre, le facteur de fréquence est plus faible pour les échantillons monocristallins ($D_{0v} = 0{,}062$ cm^2.s^{-1}). Ceci peut être attribué à la plus grande pureté de ces échantillons.

Nous étudions ensuite la diffusion dans le joint parallèlement à l'axe de flexion ⟨ 100 ⟩. Les coefficients de diffusion sont mesurés entre 800 et 1050°C en maintenant constant le terme $\sqrt{D_v t}$ ($\sqrt{D_v t} = 3{,}2 10^{-4}$ cm), pour toutes les températures. Ainsi, les recuits sont compris entre 7 h

et 72 jours. A titre d'exemple, la figure 2 montre l'évolution de $D_j \delta$ en fonction de 1/T, pour un bicristal de désorientation égale à 20°, ce qui correspond à une énergie intergranulaire élevée. Le calcul a été fait par la méthode de Whipple déjà décrite [6]. La relation d'Arrhénius conduit à une énergie d'activation Q_j de 53,5 kcal.g.at^{-1} et à un facteur de fréquence $D_{0j} \delta$ de $1,9.10^{-6}$ cm^3.s^{-1}. L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle trouvée avec un acier polycristallin contenant 0,1 % de silicium [7]. Pour Q_j, une désorientation de 20° autour de ⟨ 001 ⟩ est donc équivalente à un ensemble de joints de grains de forte désorientation. Le terme $D_{0j} \delta$ qui est ici plus faible est probablement sensible à l'effet des impuretés.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 66, 1969, p. 389.
(2) M. Froment, C. Vignaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 75.
(3) J. Y. Boos, B. Duquaire, F. Faure, F. Leroy, C. Ranson et J. Rieu, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 68, 1971, p. 443.
(4) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi et C. Goux, *Surface Science*, 31, 1972, p. 115.
(5) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(6) P. Guiraldenq, *Thèse* Paris, 1964; *Métaux et Corrosion*, 1964, p. 470.
(7) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1505.

W. A. et P. G. :
Laboratoire de Métallurgie Physique,
Ecole Centrale de Lyon,
B. P. n° 17,
69130 *Ecully*;

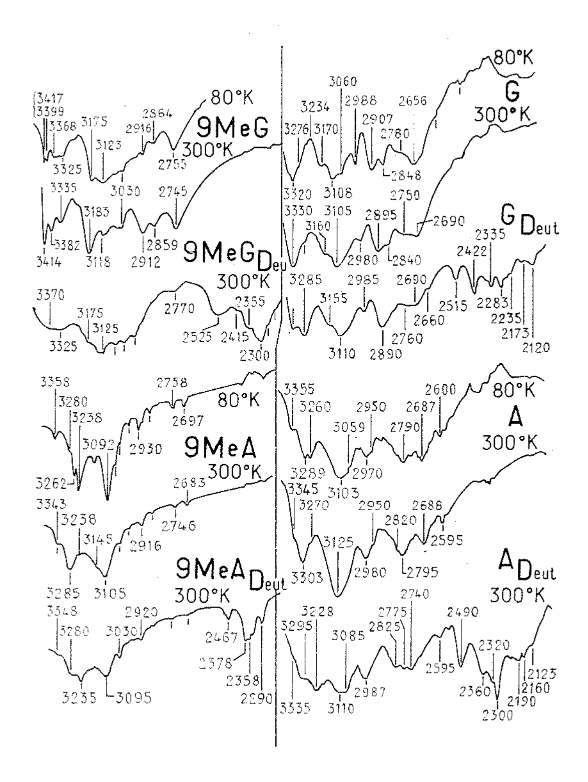
A. D. :
Centre de Recherche
de Creusot-Loire,
42240 *Unieux*;

L. B. et M. F. :
Physique des Liquides
et Électrochimie,
Groupe de Recherche n° 4
du C. N. R. S.,
associé à l'Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Essai de détermination par absorption infrarouge, vers* 3 000 cm^{-1} (NH_2 *et* NH), *des divers types d'auto-association des bases* puriques. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Rolland** et **René Freymann**, présentée par M. René Lucas.

Il y a peu de données de la diffraction X concernant l'autoassociation à l'état solide des bases puriques (Guanine G, Adénine A) et de leurs dérivés méthylés, éthylés ou deutériés. Nous proposons ici — avec les réserves qui s'imposent — diverses formes d'autoassociation déduites d'une étude détaillée des vibrations de valence de NH_2 ou de NH.

Adoptant les notations condensées proposées dans notre Note (1) sur les bases pyrimidiques (C, T, U), nous suggérons ici (*fig.*) *divers types possibles d'autoassociation* (par liaisons hydrogène intermoléculaires) des



guanine (G), 9-méthylguanine (9 Me G), adénine (A) et 9-méthyladénine (9 Me A) solides. Pour cela, nous utilisons les spectres d'absorption infrarouge vers 3 000 cm^{-1} de ces composés, hydrogénés ou partiellement deutériés, à 300 ou 80 K (*fig.*). Comme précédemment (1), nous ne tiendrons

pas compte des vibrations de ν (CH) mais seulement de ν (NH_2) et ν (NH) et nous traiterons des composés deutériés dans un Mémoire ultérieur de l'un de nous.

TABLEAU I

		3a (H···O / –N–H···O)	4a (H / –N–H··N)	5a (H···N / –N–H···N)	7a (>N–H···N)
G 80 K		3170		**3320** 3276f **3108**	[**2907** **2848**] [2780 **2696**]
G 300 K		3160		**3336** **3105**	[2895 2840] [**2750** 2690]
9 Me G 80		**3417** **3399** 3368 3175		3325 (3270) **3123**	[(2916) (2864)] [2755]
9 Me G 300		**3414** 3382 **3183**		(3335) (3118)	[**2912** **2859**] [(2745)]
9 ET G 300		3452 3413 } 3155		3285 3107	? 2715
A 80 K			(3355)?	**3280** **3260** **3103**	[2790 2687]
A 300 K			(3345)?	**3303** 3270? **3125**	[2795 2688]
9 Me A 80			(3353)?	3280 3262 **3238** **3092**	— —
9 Me A 300			(3343)?	**3285** (3238) **3105**	— —
9 Et A 300			(3348)?	**3288** 3240 **3105**	
9 Et A 300 (2)				3305 **3240** **3220** 3195 **3050**	— —
9 Et A 300 Solution $CDCl_3$ (2)		[3527 3416]	3485 3312	3250 3200	2800

N. B. — Les valeurs [3527-3416] doivent être déplacées dans la 1re colonne (1 *a*).

1° **1** *a et* **4** *a*. — D'après Lord et coll. [2] les vibrations **1** *a* (ν—N<H/H libre) de 9 Et A, en solution dans $CDCl_3$, sont caractérisées par les bandes 3 527 (antisymétrique) et 3 416 (symétrique) cm^{-1}; les vibrations de **4** *a* (—N<H/H...N) se traduiraient [2] par 3 485 (—N<H) et 3 312 (—N<N...H) cm^{-1}. Pour les solides nous n'avons observé ni **1** *a* ni **4** *a*.

2° *Cycles* **3** *a* **7** *a*. — Ces cycles faisant intervenir, par **3** *a*, une liaison hydrogène entre NH_2 et O ne peuvent s'observer que pour G, 9 Me G, 9 Et G et non pour A et ses dérivés (qui ne renferment pas d'oxygène).

— Comme le montre le tableau I nous attribuons à **3** a $\left(-N\begin{smallmatrix}\diagup H\ldots O\\ \diagdown H\ldots O\end{smallmatrix}\right)$ les bandes voisines de 3 400 cm^{-1} environ (antisymétrique) et 3 180 cm^{-1} environ (symétrique). Pour expliquer la présence de plusieurs composantes (exemple : 9 Me G, 300 K, 3 414-3 382) on aurait pu supposer qu'il s'agissait

Tableau II

9MeG
$3a_{26}$ $7a_{13}$
3414-3382 2912-2859
3183

A IV
$5a_{61}$ $5a_{61}$

9MeG
$3a_{26}$ $7a_{17}$
3414-3382 2745
3183

A V
$5a_{61}$ $5a_{67}$

G
$5a_{23}$ $5a_{23}$
3336 (3276)
3105

A VI
$5a_{67}$ $5a_{67}$

de la superposition de **2** a_{26} $\left(\text{partie NH non liée de } -N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\ldots O\end{smallmatrix}\right)$ et de **3** a_{26}. Nous préférons admettre qu'il y a deux liaisons **3** a_{26} distinctes : $-N_2\begin{smallmatrix}\diagup H\ldots O''_6\\ \diagdown H\ldots O'_6\end{smallmatrix}$; en effet cette distinction a été établie pour la cytosine, grâce aux rayons X [*voir* (1), 3,034 et 2,98 Å pour 3 386 et 3 950 cm^{-1} de **3** a_{32}].

— Pour l'autre partie du cycle, **7** a $\left(\rangle N-H\ldots N\right)$, il y a deux schémas possibles **3** a_{26} **7** a_{13} ou **3** a_{26} **7** a_{17}. Sans pouvoir les distinguer on pourrait admettre que **7** a_{13} et **7** a_{17} sont caractérisés respectivement par les bandes 2 912, 2 859 et 2 745 cm^{-1} environ; ici encore nous pouvons

comparer à $\mathbf{7}\,a_{13}$ de la cytosine [*voir* [1], 2,843 Å pour 2 795-2 690 cm^{-1}]. Toutefois nous n'avons pu interpréter les dédoublements; notons cependant que pour G (et pour A) une liaison $\mathbf{7}\,a_{93}$ ne peut être exclue.

3° *Cycles* **5** *a* **5** *a*. — Par analogie avec A et ses dérivés nous pensons que les bandes voisines de 3 320 et 3105 cm^{-1} de G sont dues aux liaisons $\mathbf{5}\,a$ $\left(-N{\scriptstyle\begin{matrix}\diagup H\ldots N \\ \diagdown H\ldots N\end{matrix}}\right)$.

— Le cas de A et ses dérivés est plus complexe (*voir* partie encadrée du tableau I et figure). Nous interprétons cette complexité par la *coexistence de plusieurs formes* $\mathbf{5}\,a_{61}$ $\mathbf{5}\,a_{61}$ $\mathbf{5}\,a_{67}$ $\mathbf{5}\,a_{67}$ et $\mathbf{5}\,a_{61}$ $\mathbf{5}\,a_{67}$ *dont les proportions varieraient avec la température* et les conditions physiques; cela expliquerait le désaccord entre nos mesures et celles de Lord et coll. [2], pour les solides.

En résumé, sous réserve de nouvelles données des rayons X et de l'analyse thermique différentielle (qui manquent actuellement) nous suggérons, d'après l'absorption infrarouge des *solides*, *les cycles suivants d'autoassociation* (avec d'éventuelles transitions de phase entre 300 et 80 K) (*voir* tableau III).

TABLEAU III

Autoassociation G—G :	$\mathbf{3}\,a_{26}\,\mathbf{7}\,a_{13}$ et $\mathbf{3}\,a_{26}\,\mathbf{7}\,a_{17}$; $\mathbf{5}\,a_{23}\,\mathbf{5}\,a_{23}$ ($\mathbf{7}\,a_{23}\,\mathbf{7}\,a_{93}$?)	
Autoassociation A—A	$\mathbf{5}\,a_{61}\,\mathbf{5}\,a_{61}$	Forme IV de Lord
	$\mathbf{5}\,a_{67}\,\mathbf{5}\,a_{61}\,\mathbf{7}\,a_{93}\,\mathbf{7}\,a_{93}$ (?)	» V
	$\mathbf{5}\,a_{67}\,\mathbf{5}\,a_{67}$	» VI

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. P. LE ROLLAND et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 727.

(2) R. M. HAMLIN, R. C. LORD et A. RICH, *Science*, 10, 1965, p. 1734; Y. KYOGORU, R. C. LORD et A. RICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 496.

Physique expérimentale moléculaire,
11, *quai Saint-Bernard,*
Tour 22,
75005 *Paris.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Étude ellipsométrique de la formation de films minces d'oxyde à la surface de cristaux uniques et de polycristaux de niobium.* Note (*) de MM. **Gérard Dalibard** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La technique ellipsométrique a été appliquée pour suivre la croissance de films minces d'oxyde à la surface de cristaux uniques et de polycristaux de niobium. L'appareillage utilisé est décrit. Il permet en particulier de traiter des échantillons sous ultra-vide et de suivre la réaction à la température et la pression choisie. Il a été possible de montrer que le film superficiel à 75 Torr et une température comprise entre 300 et 350°C croît d'une façon parabolique aussi bien sur échantillons polycristallins que sur cristaux uniques d'orientations (110) et (100). L'énergie d'activation estimée pour la face (110) est de l'ordre de 50 kcal.mole^{-1}.

La méthode ellipsométrique a été étudiée par divers auteurs [(1) à (5)] et appliquée à l'étude de la croissance des films minces [*cf.* en particulier (3) et (6) à (9)].

Cette méthode optique basée sur l'étude de la variation d'ellipticité de la lumière polarisée après réflexion sur une surface permet d'effectuer

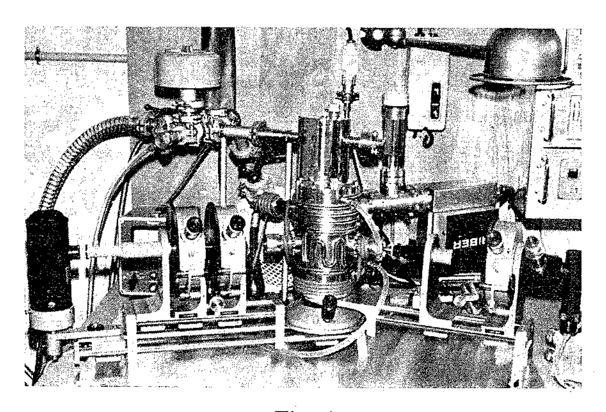


Fig. 1

des mesures d'épaisseur et d'indice du film; sa précision théorique peut être très grande de l'ordre de ± 1 Å.

Une technique d'exploitation des données expérimentales à l'aide de calculateurs électroniques que nous avons appliquée a été particulièrement développée par M. Abeles et ses collaborateurs (10). Pour la réalisation pratique de nos expériences, un ellipsomètre de type Rudolph a été utilisé. Il permet des lectures d'angles à 0,01°. Afin d'effectuer des mesures pendant l'oxydation elle-même, une enceinte à ultravide adaptable à l'ellipsomètre

a été construite. Elle permet soit de chauffer l'échantillon à 900°C, sous une pression voisine de 6.10^{-9} Torr (le vide est obtenu, à l'aide d'une pompe ionique), soit d'introduire de l'oxygène pour réaliser la réaction qui est alors suivie en effectuant des mesures à intervalles de temps régulier. La figure 1, montre l'aspect de l'ensemble de l'appareil.

La source de lumière, un polariseur et un compensateur se trouvent à gauche de la figure; l'analyseur et un photomultiplicateur avec ampli-

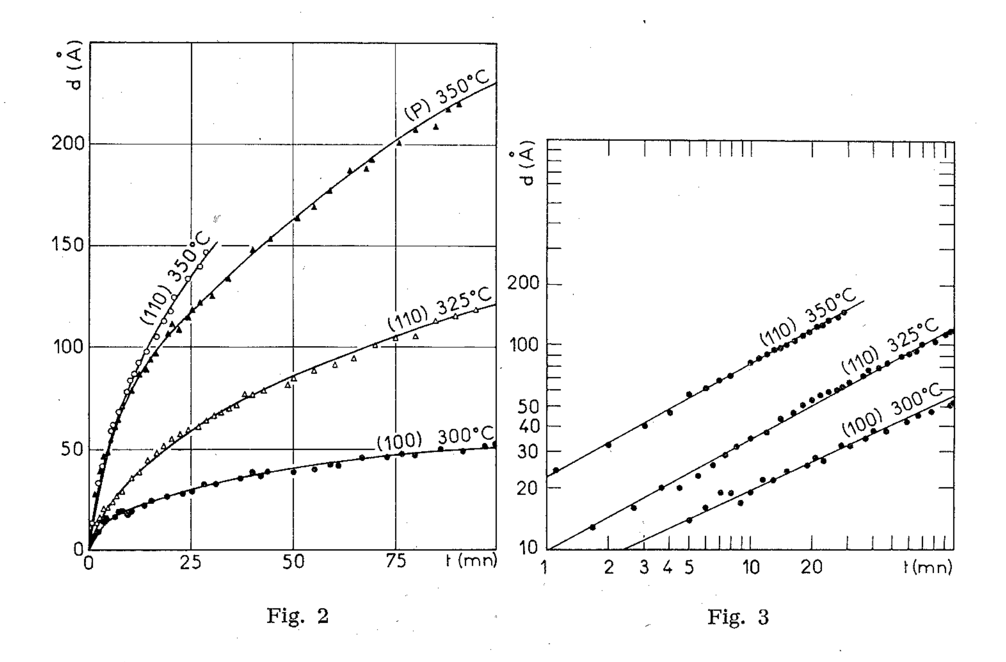


Fig. 2

Fig. 3

ficateur, à droite. L'enceinte à ultravide est munie de deux hublots en « suprasil » polis optiquement et soudés sur une monture en titane et acier inoxydable ([11]). Un passage de courant pour le chauffage du four a été prévu ainsi que des passages pour deux thermocouples. Le four, constitué par un cylindre en platine est régulé en température à quelques dizièmes de degré près, par un système en PID (proportionnelle, intégrale, dérivée). Un dispositif de programmation de montée et de descente de température permet d'éviter d'une part les chocs thermiques et d'autre part des augmentations trop rapides de pression au cours du dégazage du système.

Une étude de la cinétique de croissance du film d'oxyde a donc été réalisée avec ce dispositif sous 75 Torr d'oxygène à 350°C avec des échantillons polycristallins et des faces (100) à 300°C et (110) à 325 et 350°C. La figure 2, dans laquelle a été portée l'épaisseur en angströms en fonction du temps en minutes montre l'allure des courbes obtenues et la figure 3 est une représentation bilogarithmique des résultats pour les monocristaux.

On voit sur celle-ci que les points expérimentaux sont alignés. On peut en déduire que la loi cinétique de croissance du film est de la forme $d = kt^n$ et le tableau ci-dessous résume les valeurs de n et k. (n est très voisin de 0,5.)

TABLEAU

Échantillons	P à 350°C	(100) à 300°C	(110) à 325°C	(110) à 350°C
n	0,48	0,46	0,54	0,54
k	25	6,7	9,8	23

La loi de croissance de l'épaisseur peut s'écrire sous la forme parabolique $d^2 = K\,t$ (avec $K = k^2$). On voit que k devrait être exprimé en $\text{Å} \times \text{mn}^{-1/2}$. Une estimation de l'énergie d'activation, donnée sous toute réserve puisqu'elle ne concerne que deux températures pour la face (110) et calculée d'après la loi $d^2 = K\,t$ donne la valeur de 50 kcal.mole^{-1}, qui doit correspondre, semble-t-il à un processus de diffusion.

Il n'a malheureusement pas été possible de déterminer la nature du film d'oxyde dans nos expériences. Certains auteurs ont supposé l'existence de NbO_x d'autres de NbO ou NbO_2. En fait, il semble qu'on doit avoir NbO ou NbO_2 car les germes qui apparaissent ultérieurement à la surface du film sont du Nb_2O_5.

Des essais de cinétique globale par la méthode microgravimétrique, encore en cours actuellement montrent qu'à 350°C en particulier la masse d'oxygène fixée dans le métal est prépondérante.

Ces résultats conduisent à imaginer le processus suivant : la majeure partie de l'oxygène se fixe dans le métal et doit donc traverser le film superficiel. Étant donné que le film présente une loi de croissance parabolique avec une énergie d'activation élevée, il faut admettre un processus de diffusion. Le mécanisme exact de ce processus pourra être précisé par la connaissance de la cinétique globale.

Indiquons pour terminer qu'il a été possible, de suivre par ellipsométrie, d'une part la disparition d'un film très mince formé à la température ordinaire, ceci par chauffage sous ultravide et, d'autre part, la formation ultérieure d'une film d'une dizaine d'angströms obtenu à la température ordinaire par introduction d'air dans la chambre.

L'ellipsométrie à haute température nous a donc permis de déterminer la loi de croissance parabolique du film formé sous 75 Torr d'oxygène entre 300 et 350°C à la surface de polycristaux ou cristaux uniques de niobium. Elle s'est, de plus révélée une technique très précieuse pour suivre la formation d'un film à la température ambiante et permet ainsi de préciser l'état de surface du métal.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) P. DRUDE, *Ann. Phys.*, 272, 1889, p. 532-865 et 275, 1890, p. 481.

(2) T. C. FRY, *Plane waves of Light* (Pt II : *J. Opt. Soc. Amer.*, 16, 1928, p. 18).

(3) A. B. WINTERBOTTOM, *Optical Studies of Metal Surfaces* (publié par F. Buns, Trondheim, Norvège) et *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 487.

(4) VĂSICĔK, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 925 et *J. Opt. Soc. Amer.*, 37, 1947, p. 145.

(5) F. ABELES, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 553 et *Progress in optics*, Éd. E. Wolf (North Holland Publishing Co. Amsterdam), 1963, p. 251-288.

(6) L. TRONSTAD, *Z. Phys. Chem.*, A 142, 1929, p. 241 et *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1151.

(7) B. LUTSMAN et R. F. MEHL, *Trans. A. I. M. E.*, 1941, p. 145.

(8) F. W. YOUNG, J. V. CATHCART et A. T. GWATHMEY, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 145.

(9) J. V. CATHCART et G. F. PETERSON, *Ellipsometry in the measurement of surfaces and thin Films-Symposium Proceedings*, Washington, 1963, p. 201-212.

(10) F. ABELES et M. L. THEYE, *Surface Science*, 5, 1966, p. 325.

(11) Ce dispositif peut conduire à la longue à des tensions dans les verres en « suprasil » et il a donc été modifié ultérieurement par M. Boulben au Laboratoire, pour éviter les soudures verre-métal.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures
(C. N. R. S.),
45100 *Orléans-Cedex*
et
Laboratoire
de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et étude de la conformation de la poly* D-*méthionyl* L-*méthionine*. Note (*) de Mme Édith Dellacherie et de M. Jean Néel, présentée par M. Georges Champetier.

En polycondensant le chlorhydrate de l'ester *p*-nitrophénylique de la D-méthionyl L-méthionine, on obtient une polyméthionine où les signes optiques des résidus successifs sont alternés. La conformation prise à l'état solide et en solution par ce polypeptide a été étudiée par spectrométrie infrarouge.

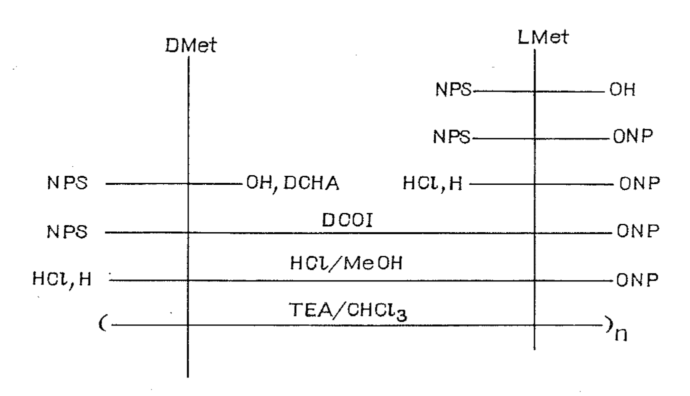
On conçoit que la conformation d'une macromolécule polypeptidique dépende de la configuration stéréochimique des résidus qui la constituent. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier les enchaînements formés par des segments de même nature chimique et dont les signes optiques se succèdent dans un ordre bien déterminé. Dans cette voie, il convient d'examiner d'abord le cas particulier des structures où les résidus D et L sont régulièrement alternés ([1]).

G. N. Ramachandran et coll. ([2]) ont abordé ce problème par la théorie et ont conclu à l'existence de plusieurs conformations stables. Ce sont différents types d'hélices L-D dont une est le « L-D ribbon » formé par des cycles accolés qui contiennent dix atomes et qui sont stabilisés par des liaisons hydrogène intramoléculaires. Une autre analyse due à H. A. Scheraga et coll. ([3]) semble montrer qu'un enchaînement poly D-L peut adopter une disposition α-hélicoïdale dont la stabilité n'est que légèrement inférieure à celle qui caractérise les polypeptides optiquement homogènes.

Les expérimentateurs qui ont commencé à examiner ce type de composés ont généralement observé ([1]) des structures α-hélicoïdales légèrement déformées. Toutefois, le doute persiste parce que les méthodes utilisées jusqu'à présent pour synthétiser les polypeptides étudiés n'étaient pas rigoureusement stéréospécifiques, ce qui met en question la stricte alternance des signes optiques dans le polymère obtenu.

Dans une publication antérieure ([4]) nous avons attiré l'attention sur les précautions qu'il convient de prendre pour éviter une épimérisation lors de la polycondensation des esters activés de dipeptide. En respectant ces conditions, nous avons synthétisé la poly D-méthionyl L-méthionine que nous noterons dans la suite poly-(D-L méthionine) et dont nous décrivons ci-après les propriétés.

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION. — La synthèse est représentée par le schéma suivant :



Abréviations : NPS—, *o*-nitrophénylsylfényle; —ONP, *p*-nitrophényle; DCCI, dicyclohexylcarbodiimide; DCHA, dicyclohexylamine; TEA, triéthylamine.

La polycondensation finale est effectuée en solution concentrée dans le chloroforme en présence d'une quantité équivalente (par rapport au dipeptide) de triéthylamine. L'opération dure trois jours à température ambiante. Ainsi que d'autres l'ont déjà signalé ([5]), nous avons constaté que les dipeptides activés D-L se cyclisent plus facilement que les épimères L-L correspondants. C'est ainsi qu'en lavant la masse réactionnelle à l'eau et à l'alcool, on extrait 70 à 75 % du produit; cette fraction est de la dicétopipérazine. Le polycondensat résiduel (25-30 %) est soluble dans le chloroforme. Sa masse moléculaire mesurée par ultracentrifugation en observant l'équilibre de sédimentation dans l'hexaméthylphosphorotriamide est voisine de 4 000 et sa viscosité intrinsèque en solution dans le mélange chloroforme-acide dichloracétique (90 : 10 en volumes) est égale à 10 ml.g^{-1}.

Contrairement aux polycondensats du même type que l'on trouve décrits par ailleurs, les produits que nous avons obtenus sont dénués de tout pouvoir rotatoire lorsqu'ils sont examinés à l'état dissous dans l'acide trifluoracétique. Ce contrôle a été effectué entre 400 et 600 mμ en opérant avec un spectropolarimètre « SO. F. I. C. A. Spectropol ».

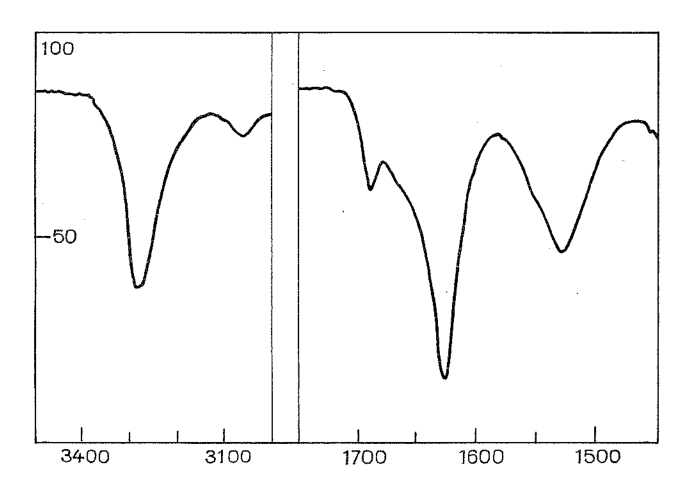
CONFORMATION. — Quelques renseignements sur la conformation ont été obtenus par spectrométrie infrarouge.

Nos observations ont d'abord porté sur un film déposé en laissant évaporer un collodion chloroformique sur un disque de bromure de potassium

Le spectre infrarouge (*fig.*) est alors caractérisé par les bandes que nous indexons comme suit :

Amide A........................	3 280 cm^{-1}
Amide I dédoublé................	1 690 cm^{-1} (f) et 1627 cm^{-1} (F)
Amide II........................	1 530 cm^{-1}

La position de ces maximums demeure inchangée lorsque le polypeptide est examiné à l'état dissous dans le chloroforme. Le net dédoublement de l'absorption Amide I qui persiste en solution nous conduit à envisager une disposition locale stable des oscillateurs amide analogue à celle qui existe dans une structure β antiparallèle.



Spectre d'absorption infrarouge de la poly D-L méthionine.
Échantillon dissous dans le chloroforme ou film obtenu par évaporation d'un collodion chloroformique.
En abscisse : Fréquences en cm^{-1}.

Au contraire lorsque la pellicule solide est obtenue par évaporation d'un collodion dans l'hexafluoroisopropanol, l'absorption Amide I se réduit à un seul maximum (1625 cm^{-1}) qui est observé à 1655 cm^{-1} quand on examine la solution.

Film déposé à partir d'un collodion dans l'hexafluoroisopropanol :

Amide A....................	3 270 cm^{-1}
Amide I.....................	1 625 cm^{-1} (unique)
Amide II....................	1 542 cm^{-1} (fine)

Solution dans l'hexafluoroisopropanol :

Amide I.....................	1 655 cm^{-1} (large)
Amide II....................	1 523 cm^{-1} (large)

Ces dernières observations suggèrent l'existence d'une conformation désordonnée.

Conclusion. — En opérant dans des conditions soigneusement contrôlées nous sommes parvenus à synthétiser une polyméthionine de masse moléculaire voisine de 4 000 où les résidus qui se succèdent sont alternativement en configuration D et L. Ce polypeptide est dénué de tout pouvoir rotatoire lorsqu'il est examiné à l'état dissous dans l'acide trifluoracétique entre 400 et 600 mμ.

La conformation du polycondensat a été étudiée par spectrométrie infrarouge. Les résultats obtenus dépendent des conditions dans lesquelles les observations sont faites.

Les examens effectués sur des solutions dans le chloroforme ou sur des films obtenus par évaporation de celles-ci conduisent à envisager une conformation favorisée stable dans laquelle les groupes amide proche voisins se trouvent dans une disposition relative analogue à celle qui existe dans une structure β antiparallèle.

Au contraire une forme désorganisée apparaît lorsque les échantillons sont dissous dans l'hexafluoroisopropanol.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) *Voir* les références citées dans : (*a*) P. M. Hardy, H. N. Rydon et H. T. Storey, *J. C. S. Perkin*, 1, 1972, p. 1523; (*b*) F. Heitz et G. Spach, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 429.

(2) G. N. Ramachandran et R. Chandrasekaran, *Indian J. Biochem. Biophys.*, 9, 1972, p. 1.

(3) F. T. Hesselink et H. A. Scheraga, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 455.

(4) E. Dellacherie, P. Hubert et J. Néel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 556.

(5) R. Fairweather et J. H. Jones, *J. C. S. Perkin*, 1, 1972, p. 1908.

Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les paramètres de l'oxygène en méthode de Hückel généralisée.* Note (*) de MM. **Alain Botrel** et **Claude-Roger Guérillot**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les paramètres habituellement utilisés pour l'atome d'oxygène dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée ne permettent pas de calculer les moments dipolaires de certaines molécules de façon satisfaisante. La mise en évidence, à l'aide d'un calcul itératif, d'une évolution particulière des paramètres d'un oxygène appartenant à un groupe carbonyle a permis de proposer de nouvelles valeurs pour ces derniers.

Une étude des résultats obtenus en méthode de Hückel généralisée ou méthode E. H. T. (« Extended Huckel Theory ») ([1]) sur les moments dipolaires d'un certain nombre de composés (dérivés du benzène, dérivés du méthane en particulier) nous a conduits à la conclusion suivante : les paramètres $H_{ii}(ns)$ et $H_{ii}(np)$ utilisés habituellement dans le cadre de cette méthode [([2]), ([3])] permettent de rendre compte, avec une bonne approximation, des moments dipolaires expérimentaux en introduisant la relation suivante ([4]) :

$$\vec{\mu}_{\text{exp}} = (0,43 \pm 0,02)\,\vec{\mu}_{\text{cal}}. \quad \text{(I)}$$

Toutefois, parmi les molécules étudiées, quatre font exception : l'acide benzoïque, le benzalédhyde, l'acide acétique et l'éthanal. Pour ces quatre molécules, nous obtenons en effet les résultats suivants :

	$\mu_{\text{cal (D)}}$	$\mu_{\text{exp (D)}}$	$K = \mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{cal}}$
C_6H_5—COOH	5,29	1,61	0,30
C_6H_5—CHO	9,13	2,92	0,32
CH_3—COOH	5,25	1,74	0,33
CH_3—CHO	8,42	2,72	0,32

c'est-à-dire des valeurs du coefficient K incompatibles avec la valeur moyenne observée pour l'ensemble des molécules étudiées.

Nous nous sommes alors interrogés sur la validité des paramètres utilisés, en nous intéressant plus spécialement au groupement acide carboxylique. Une première remarque peut être faite au sujet de ce groupement : les deux oxygènes ne sont pas identiques, leurs états de valence respectifs étant en effet les suivants :

— pour l'oxygène du carbonyle —C=O : $\sigma^2\,\sigma^2\,\sigma^1\,\pi^1$;

— pour l'oxygène de l'hydroxyle —OH : $\sigma^2\,\sigma^1\,\sigma^1\,\pi^2$ (avec une hybridation sp^2), ou $\sigma^2\,\sigma^2\,\sigma^1\,\sigma^1$ (avec un hybridation sp^3).

Il semble donc illogique, dans ce cas, d'introduire, pour ces deux atomes des paramètres $H_{ii}(2\,s)$ et $H_{ii}(2\,p)$ identiques, comme on le ferait habi-

tuellement en méthode E. H. T., d'autant plus que ces quantités dépendent précisément des potentiels d'ionisation d'états de valence différents de l'atome d'oxygène.

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons étudié la molécule d'acide benzoïque à l'aide de la méthode I. E. H. T. (« Iterative Extended Hückel Theory ») [(5), (6)]; les éléments diagonaux H_{ii} (ns et np) sont alors reliés à la charge nette $q(\alpha)$ portée par l'atome α par une relation du type :

$$H_{ii}(\alpha) = A_i(\alpha)\, q^2(\alpha) + B_i(\alpha)\, q(\alpha) + C_i(\alpha).$$

Les valeurs des paramètres A_i, B_i et C_i que nous avons utilisés pour les atomes concernés (C, O et H) sont celles définies par H. Basch et ses collaborateurs (7). Nous ne faisons donc aucune distinction préalable entre les deux oxygènes du groupement acide.

Le calcul itératif met en évidence une variation importante de la valeur des paramètres $H_{ii}(2s)$ et $H_{ii}(2p)$ pour l'oxygène du groupement carbonyle —C=O, variation beaucoup plus nette que celle que subissent les paramètres des autres atomes de la molécule, y compris ceux de l'oxygène du groupement hydroxyle —OH. Les résultats ci-dessous mettent en évidence les évolutions différentes des deux groupes de paramètres :

Paramètres C_i introduits (paramètres de Basch et coll.)			*Paramètres obtenus après calcul itératif*	
Pour les deux oxygènes	$H_{ii}(2s) = -32,36$ eV $H_{ii}(2p) = -15,75$ eV	→	Oxygène du carbonyle	$H_{ii}(2s) = -26,50$ eV, $H_{ii}(2p) = -11,00$ eV;
			Oxygène de l'hydroxyle	$H_{ii}(2s) = -29,00$ eV, $H_{ii}(2p) = -13,00$ eV.

Il apparaît donc que l'oxygène du groupement carbonyle présente, après itération, des paramètres plus grands que ceux de l'oxygène du groupement hydroxyle. Les différences observées sont les suivantes :

$$\Delta H_{ii}(2s) = 2,5 \text{ eV},$$
$$\Delta H_{ii}(2p) = 2,0 \text{ eV}.$$

Le problème revient alors à transférer ces différences dans les jeux de paramètres utilisés en méthode E. H. T. Remarquons que les paramètres usuels de l'oxygène, quand cet atome est engagé dans un groupement autre que le groupement carbonyle, permettent d'effectuer des calculs cohérents. Nous conserverons donc pour ce type d'atome d'oxygène les paramètres E. H. T. classiques, à savoir [(2), (3)] :

$$H_{ii}(2s) = -32,3 \text{ eV},$$
$$H_{ii}(2p) = -14,8 \text{ eV}.$$

Ce sont alors les paramètres propres à un atome d'oxygène appartenant à un groupement carbonyle qu'il y a lieu de redéfinir. Nous proposons donc de prendre pour cet oxygène :

$$H_{ii}(2\,s) = -32,3 + 2,5 = -29,8\text{ eV},$$
$$H_{ii}(2\,p) = -14,8 + 2,0 = -12,8\text{ eV}.$$

Il reste à vérifier que ces nouveaux paramètres fournissent bien des résultats cohérents avec la relation (I). Le calcul des moments dipolaires des molécules étudiées plus haut conduit, après modification de la paramétrisation, aux valeurs ci-dessous :

	μ_{cal} (D)	μ_{exp} (D)	K
C_6H_5—COOH	3,73	1,61	0,43
C_6H_5—CHO	6,87	2,92	0,42
CH_3—COOH	4,09	1,74	0,43
CH_3—CHO	6,83	2,72	0,40

On constate aisément que la constante K est bien compatible avec la valeur trouvée antérieurement (0,43 ± 0,02).

La procédure développée ci-dessus peut être étendue à n'importe quel type d'atome. Par exemple, dans le cas de l'azote, un atome engagé dans un cycle pyridinique (configuration $\sigma^1\,\sigma^1\,\sigma^2\,\pi^1$) peut se voir attribuer des paramètres différents de ceux d'un azote extracyclique de configuration ($\sigma^1\,\sigma^1\,\sigma^1\,\pi^2$). Les incréments à introduire seraient alors déterminés en comparant les quantités obtenues à l'issue d'un calcul itératif portant sur une molécule comportant les deux types d'azote. Il est donc possible d'utiliser cette procédure pour améliorer systématiquement les paramètres de la méthode E. H. T.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.
(2) J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 420.
(3) R. Hoffmann, G. Zeiss et G. W. Van Dine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1485.
(4) A. Botrel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 339.
(5) D. G. Carroll, A. T. Amstrong, S. P. Mc Glynn, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1865.
(6) G. Colombetti, C. Petrongolo, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 20, 1971, p. 31.
(7) H. Basch, A. Viste et H. B. Gray, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 3, 1965, p. 458.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes,
148, *avenue, du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Moments dipolaires et analyse conformationnelle de chloro-5 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2.* Note (*) de Mlle **Marie-Claire Vertut**, MM. **Jean-Pierre Fayet**, **Gérard Chassaing** et **Louis Cazaux**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des spectres infrarouges et RMN d'une série de sulfites cycliques chlorés fournit certaines informations sur la structure de ces composés. Les déterminations de moment dipolaire sont en bon accord avec les conclusions tirées de cette étude et apportent de nouvelles précisions.

Les chloro-5 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2 étudiés dans cette Note ont fait l'objet d'une analyse conformationnelle par spectrométrie infrarouge et RMN ([1]). Ces molécules existent dans les conformations privilégiées **1** à **5** schématisées ci-après ou sous forme d'équilibres **6** et **7**. Il a paru

1 $\mu_{exp} = 3,05$ D

2 $\mu_{exp} = 2,48$ D

3 $\mu_{exp} = 3,01$ D

4 $\mu_{exp} = 3,01$ D

5 $\mu_{exp} = 1,50$ D

intéressant également de mettre à contribution les mesures de moments dipolaires.

Une étude préalable des structures anancomères **1** à **5** très voisines de celles qui participent aux équilibres **6** et **7** a été nécessaire. Ainsi, à partir des moments dipolaires des molécules en conformation chaise **1** (3,05 D) et **2** (2,48 D), du moment dipolaire (3,51 D) du sulfite **8** non chloré ([2]) et en assimilant le moment de la liaison C—Cl au moment moléculaire du chlorocyclohexane (2,1 D), on peut atteindre, pour chaque molécule, l'angle θ entre la liaison C—Cl et le moment de groupe du reste de la molécule. On trouve, respectivement, avec Cl axial $\theta_1 = 121^\circ$ et avec Cl équatorial $\theta_2 = 138^\circ$. L'angle des deux orientations axiale et équatoriale

étant $\theta_3 \sim 109°$, la somme $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 368°$ est très proche de la valeur attendue $\Sigma\theta = 360°$. Ainsi ce mode de calcul se trouve justifié et, simultanément, on détermine l'orientation du vecteur moment du groupe sulfite.

6
$\mu_{exp} = 3,02$ D

6 *a* $\mu_{calc} = 3,05$ D — **6** *b* $\mu_{calc} = 3,01$ D — **6** *c* $\mu_{calc} = 2,60$ D

7
$\mu_{exp} = 2,95$ D

7 *a* $\mu_{calc} = 2,48$ D — **7** *b* $\mu_{calc} = 1,50$ D — **7** *c* $\mu_{calc} = 6,10$ D

8 $\mu_{exp} = 3,51$ D (²) — **9** $\mu_{exp} = 5,31$ D (²)

La comparaison des moments dipolaires expérimentaux des molécules **1** et **3** montre qu'il n'y a pratiquement aucune modification du moment lorsqu'on remplace un groupe méthyle par un groupe tertiobutyle. On peut admettre, d'autre part, que la contribution au moment moléculaire d'un groupe méthyle (axial ou équatorial) est négligeable. On peut donc estimer que :

$$\mu_{6a} \# \mu_1 = 3,05 \text{ D}, \qquad \mu_{6b} = \mu_4 = 3,01 \text{ D},$$
$$\mu_{7a} \# \mu_2 = 2,48 \text{ D}, \qquad \mu_{7b} = \mu_5 = 1,50 \text{ D}.$$

Les moments des molécules **8** et **9** sont respectivement égaux à 3,51 et 5,31 D (²). A l'aide de ces valeurs et des moments $\mu_{S=O} = 3,20$ D et $\mu_{S:} = 1,40$ D (³) on peut calculer l'intensité et l'orientation du vecteur

N°	α	β	RM_D	μ (*) (D)
1	9,65	0,14	39,28	3,05
2	6,30	0,14	39,28	2,48
3	5,63	0,18	67,17	3,01
4	6,77	0,13	67,17	3,01
5	1,92	0,11	67,17	1,50
6	9,40	0,14	39,28	3,02
7	$9,11_5$	0,10	39,28	2,95

(*) Les moments électriques μ ont été mesurés dans le tétrachlorure de carbone à 25°C. La formule de Debye a été utilisée ainsi que la méthode d'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler ([4]) pour le calcul de la polarisation totale.

moment du groupe sulfite à l'exclusion de la liaison S=O et du doublet. On trouve 2,50 D et 55° par rapport à la direction $C_5—H_{5ax}$. On peut alors calculer le moment des molécules **6** *c* et **7** *c* :

$$\mu_{6c} = 2{,}60 \text{ D},$$
$$\mu_{7c} = 6{,}10 \text{ D}.$$

Le moment dipolaire expérimental (3,02 D) de l'isomère **6** est compatible avec un équilibre **6** *a* $\rightleftharpoons$ **6** *b* avec éventuellement la présence d'une forme **6** *c* en proportion très faible (< 2 %), résultat en bon accord avec nos observations dans l'infrarouge. Par contre le moment expérimental (2,95 D) de l'équilibre **7** nécessite l'existence d'une forme supplémentaire **7***c* plus polaire que **7** *a* et **7** *b*. Si on utilise les proportions relatives (60/40 pour **7** *a*/**7** *b*), déterminées en infrarouge, on peut estimer compris entre 5 et 10 % le poids de la forme **7** *c* qui n'avait pu être décelée par les autres techniques.

(*) Séance du 5 février 1973.

([1]) G. Chassaing, *Thèse Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1972.
([2]) G. Wood, J. M. Mc Intosh et M. H. Miskow, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1202.
([3]) J. P. Fayet, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1972.
([4]) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

M. C. V. et J. P. F. :
Laboratoire de Chimie organique structurale;
G. C. et L. C. :
Laboratoire de Synthèse et physicochimie organique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse-Cedex.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Autochromatographie de partage de composants de la phase mobile liquide.* Note (*) de M. **Roger L. Munier**, Mlles **Brigitte Faivre** et **Anne-Marie Drapier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On donne les lois régissant le mouvement des fronts intermédiaires qui apparaissent en chromatographie en phase liquide à plusieurs composants et qui sont dûs à l'autochromatographie de certains d'entre-eux.

L'existence de doubles fronts dans certains cas de chromatographie de surface et de partage direct a été signalée, presque simultanément par M. Lederer ([1]) et par R. L. Munier et M. Machebœuf ([2]). Nous avons donné à ce phénomène le nom de « démixtion » ([2]), nom qui lui a été conservé [([3]) à ([5])]. Nous l'avons interprété très tôt comme découlant de l'autochromatographie d'un composant de la phase mobile [([6]) à ([8])]. Il a ensuite été observé de nombreuses fois [([3]), ([9]) à ([11])] dans des chromatographies sur feuilles [([1]), ([2]), ([6]) à ([9]), ([11])] sur couches minces [([3]), ([10])], sur « colonne sèche », ou sur colonne avec élution par étapes ([12]), utilisant le partage direct [([1]), ([2]), ([6]) à ([11])], l'adsorption ([3]) ou le relargage ([12]). Il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène propre à la chromatographie en phase liquide car il peut influer favorablement ([10]) ou défavorablement ([8]) sur les séparations et parce qu'il modifie localement les conditions de chromatographie (composition, nature des phases fixe et mobile) [([3]), ([6]), ([8]), ([11])]. Certaines séparations que l'on croît découler d'une chromatographie d'élution simple, résultent en fait d'une chromatographie par étapes [([3]), ([8]), ([9])]. La prise en considération de ce phénomène lors de l'étude des mécanismes de la chromatographie est essentielle.

A l'aide de modèles de systèmes solvants contenant des composants non- ou peu volatils nous avons essayé de montrer les causes d'apparition de fronts intermédiaires et les lois régissant leur mouvement dans le cas du phénomène de « démixtion ».

Dans le cas de substances non volatiles neutres (oses : glucose, xylose, rhamnose) ou amphotères [aminoacides de formule

$$H—(CH_2)_n—CH(COOH)—NH_2$$

avec $n = 0$ à 4], on trouve que les valeurs de R_f après chromatographie sur papier avec un solvant neutre (éthanol ou 1-propanol ou 1-butanol/eau, 100 : 17) sont très voisines des valeurs de R_x (déplacement du front du composant x/déplacement du front de la phase mobile) des fronts d'autochromatographie des mêmes substances lorsqu'on irrigue le papier avec

les solvants éthanol ou 1-propanol ou 1-butanol/ose ou aminoacide neutre/eau (100 ml : 0,5 ou 1 mmole, respectivement : 17 ml). Il y a une relation directe évidente entre le coefficient de partage de chaque substance et la valeur de R_φ de son front d'autochromatographie. Ce phénomène d'autochromatographie peut avoir lieu pour un composant de la phase mobile qui est une substance neutre, ou un sel, ou un acide

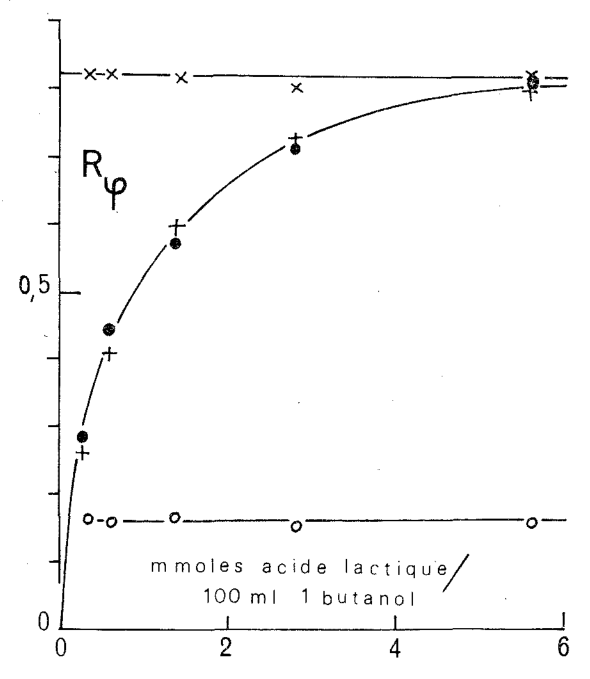


Fig. 1. — Mobilité du front d'acide lactique en fonction de la teneur en cet acide des solvants *n*-butanol/eau (100 : 20) (● +), *n*-butanol/ammoniaque 11 N (100 : 20) (○), *n*-butanol/acide formique/eau (100 : 10 : 20) (×); papier « Whatman » n° 2.

(ou base) sous forme non ionisée, ou un acide (ou base) en état d'équilibre d'ionisation. Dans les trois premiers cas, les valeurs de R_φ du front intermédiaire sont indépendantes de la teneur du solvant en ce composant : cas des oses et des aminoacides neutres, cas du lactate d'ammonium (*fig.* 1, ○), de l'acide lactique non ionisé (*fig.* 1, ×) dans le 1-butanol/eau. Dans le quatrième cas, la valeur de R_φ du front de l'acide (*fig.* 1, ●), comme son coefficient de partage, varie avec la teneur du solvant en cet acide. Cette variation obéit à l'équation empirique

$$R_\varphi = \frac{a_1\, a_2\,[\text{acide}]}{1 + a_2\,[\text{acide}]}$$

à deux constantes. Les résultats expérimentaux (●) sont en bon accord avec cette équation empirique (*fig.* 1, +) pour l'acide lactique, $a_1 = 0{,}915$,

$a_2 = 1,365.10^3$ (moles/100 ml, 1-butanol)$^{-1}$, et pour tous les autres composants ionisables essayés et ajoutés au solvant n-butanol/eau (100 : 20) (papier « Whatman » n° 2; déplacement du front du solvant : 16 cm) : acides chlorhydrique, 2 - chloroacétique, 2 - bromoacétique, 3 - bromopropionique, salicylique, gallique, 2.4-dihydroxybenzoïque, 5-sulfosalicylique, picrique, etc.

Nous avons également essayé d'étudier la répartition du composant (acide picrique, $a_1 = 0,870$, $a_2 = 2,30.10^3$) du système solvant (n-butanol/acide picrique/eau) le long de la zone formée par autochromato-

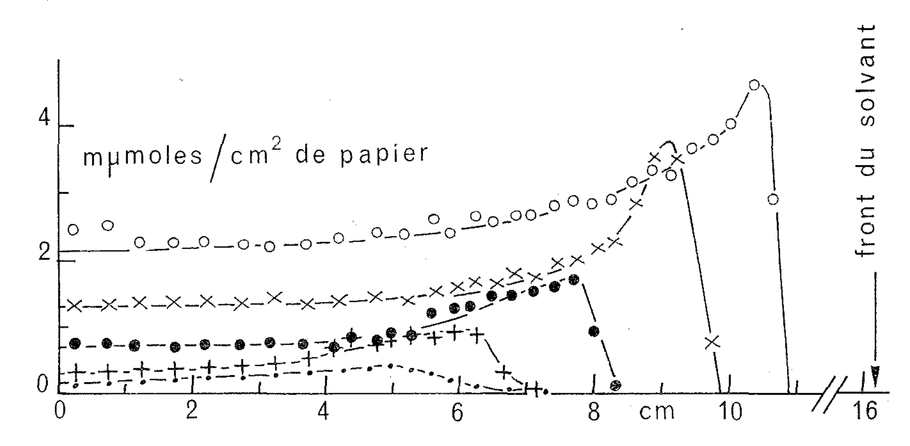


Fig. 2. — Quantité totale d'acide picrique par cm² de papier selon le point considéré le long de la direction de progression des solvants n-butanol/acide picrique/eau (100 ml : 131, 260, 545, 1090 ou 2 180 μ moles : 20 ml); papier « Whatman » n° 2.

graphie (*fig.* 2). Les diagrammes pour l'autochromatographie de l'acide picrique (isotherme à 22°C d'équation $C_f = 0,126\ C_m^{0,792}$) [13] correspond à un phénomène similaire mais plus complexe que celui que décrivent les diagrammes d'analyse frontale selon Tiselius [14]. Ceci est dû aux effets perturbateurs de ce front sur l'équilibre des phases du système chromatographique et aussi à l'existence d'impuretés dans les phases fixes.

Des systèmes solvants utilisés comme modèles ont permis de décrire les lois régissant le mouvement des frontières d'autochromatographie de certains composants de solvants dans les cas d'isothermes linéaires ou convexes.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) M. Lederer, *Nature*, 162, 1948, p. 776.
(2) R. L. Munier et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1157.
(3) A. Niederwieser et M. Brenner, *Experientia*, 21, 1965, p. 50 et 105.
(4) I. M. Haïs et K. Macek, *Paper chromatography*, 1963, Academic Press New York, p. 574.

(5) E. LEDERER et M. LEDERER, *Chromatography*, 1957, Elsevier, Amsterdam, p. 127.
(6) R. L. MUNIER et M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 32, 1950, p. 199 et 211.
(7) R. L. MUNIER, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 33, 1951, p. 865.
(8) R. L. MUNIER, M. MACHEBŒUF et N. CHERRIER, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 34, 1952, p. 204.
(9) R. L. MUNIER et M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. chim. Biol.*, 32, 1950, p. 905 et 33, 1951, p. 854.
(10) R. L. MUNIER et G. SARRAZIN, *J. Chromatog.*, 22, 1966, p. 347.
(11) E. C. MARTIN, *J. Chromatog.*, 10, 1963, p. 347.
(12) R. L. MUNIER, Front de pyridine sur colonne de dextrane réticulé.
(13) C_f, C_m, concentrations molaires d'acide en phase fixe *f* et mobile *m*.
(14) A. TISELIUS, *Arkiv. Kemie*, 14, B, n° 22, 1940.

C. N. R. S.,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux pyrochlores de bismuth et de cadmium* $Cd_{2-\alpha}Bi_{\alpha}(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$. Note (*) de MM. **Gilbert Desgardin**, **Gérald Jeanne** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouveaux pyrochlores de bismuth et de cadmium $Cd_{2-\alpha}Bi_{\alpha}(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$ ont été synthétisés avec $0 \leq \alpha \leq 1{,}6$. L'évolution structurale de ces composés est étudiée.

De nombreuses études des oxydes et oxyfluorures de type pyrochlore ont montré l'importance de la nature de l'élément d'insertion dans le rôle joué sur la stabilité de telles structures. Parmi ces éléments, le bismuth à l'état d'oxydation + 3 devrait occuper une place de choix en raison de sa taille voisine de celle du cadmium et de sa structure électronique analogue à celle du plomb à l'état d'oxydation + 2. L'existence des pyrochlores $Bi_2(B, B')O_6$ [1] et $BiRhO_{3+x}$ [2] semble en effet confirmer les hypothèses avancées par Goodenough et coll. [3] pour expliquer la stabilité de telles structures lacunaires. Cependant, le bismuth semble se distinguer des autres éléments par son inaptitude à donner des pyrochlores stœchiométriques de formulation $Bi_2M_2O_7$. Le présent travail est consacré à la synthèse et à l'étude de pyrochlores stœchiométriques mixtes de bismuth et de cadmium, dont la formulation correspond à la substitution couplée du cadmium et du tantale par le bismuth dans le pyrochlore $Cd_2Ta_2O_7$ [[4], [5]].

Les différents composés ont été préparés par action à l'état solide des mélanges d'oxydes Bi_2O_3, Ta_2O_5, CdO à des températures comprises entre 1000°C pour les composés les plus riches en cadmium et 1100°C pour les composés les plus pauvres en ce dernier élément. Les mélanges de départ, intimement broyés, sont placés en creusets de platine, fermés, et subissent un préchauffage à 700-750°C afin d'éviter le départ des oxydes Bi_2O_3 et CdO, volatils à haute température. Les temps de réaction varient entre quelques heures et 24 h. Des recuits sont très souvent nécessaires pour parfaire la cristallisation. Toutes les compositions présentant des pertes de masse supérieures à 1 % de la masse d'oxyde CdO ou Bi_2O_3 de départ ont été écartées.

Dans ces conditions, nous obtenons une solution solide continue de type pyrochlore suivant l'équation de réaction :

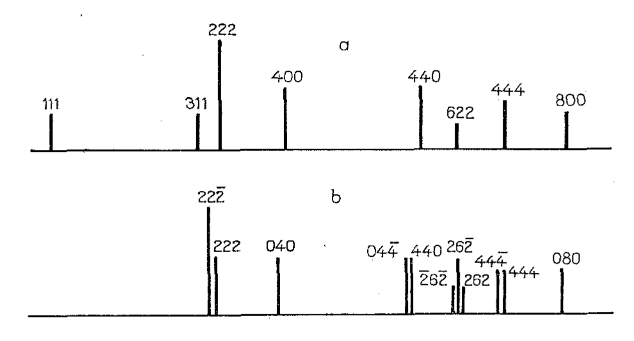
$$3\,\alpha\,Bi_2O_3 + (12 - 4\,\alpha)\,CdO + (6 - \alpha)\,Ta_2O_5 \rightarrow 6\,Cd_{2-\alpha}Bi_{\alpha}\left(Ta_{2-\frac{\alpha}{3}}Cd_{\frac{\alpha}{3}}\right)O_7.$$

Le domaine d'homogénéité de cette phase très étendu, $0 \leq \alpha \leq 1{,}6$ met en évidence la grande possibilité de substitution du cadmium par le bismuth dans le pyrochlore $Cd_2Ta_2O_7$. Les composés obtenus se présentent

sous la forme d'une poudre blanche finement cristallisée. Au-delà de $\alpha = 1,6$, nous n'avons pu isoler de produit pur; nous obtenons en effet un mélange du pyrochlore limite $(Bi_{1,60}Cd_{0,40})(Ta_{1,46_6}Cd_{0,53_3})O_7$ et d'une nouvelle phase que nous n'avons pas cherché à identifier.

Les diffractogrammes des pyrochlores correspondant aux valeurs α inférieures ou égales à 0,4 ont été indexés par isotypie avec le pyrochlore $Cd_2Ta_2O_7$ (4) dans le système cubique.

Les diffractogrammes des pyrochlores plus riches en bismuth ($\alpha > 0,4$) se distinguent des précédents par le dédoublement des raies d'indices $h\,h\,h$ et le triplement des raies d'indices $h\,h\,l$ alors que les raies $h\,0\,0$ restent uniques (*fig.*). Ces observations nous ont permis d'indexer ces composés dans



Spectres de diffraction X des composés :
(*a*) $Cd_2Ta_2O_7$ cubique, (*b*) $CdBi(Ta_{1,66_6}Cd_{0,33_3})O_7$ rhomboédrique.

une maille rhomboédrique analogue à celle obtenue pour le pyrochlore $Pb_2Nb_2O_7$ (5). Les mesures de densités effectuées pour plusieurs composés impliquent huit motifs $Cd_{2-\alpha}Bi_\alpha(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$ par maille.

$\alpha = 0,6$, $d_{th} = 8,63_0$, $d_{ex} = 8,70$;
$\alpha = 0,8$, $d_{th} = 8,71_7$, $d_{ex} = 8,70$;
$\alpha = 1$, $d_{th} = 8,80_8$, $d_{ex} = 8,82$;
$\alpha = 1,4$, $d_{th} = 8,92_3$, $d_{ex} = 8,90$;
$\alpha = 1,6$, $d_{th} = 9,00_6$, $d_{ex} = 9,09$;

Le tableau résume les conditions de préparation ainsi que les caractéristiques cristallographiques de ces phases. L'examen de ce tableau appelle plusieurs remarques :

— La distorsion rhombohédrique de la maille pyrochlore croît lorsque α augmente jusqu'à $\alpha = 1$, puis décroît ensuite jusqu'à $\alpha = 1,6$.

— Cette distorsion rhomboédrique bien que très nette reste cependant beaucoup plus faible que celle obtenue pour les pyrochlores $Pb_2Nb_2O_7$ et $Pb_2Ta_2O_7$ [(5), (7)]. Le pyrochlore $(BiCd)(Ta_{5/3}Cd_{1/3})O_7$, pour lequel la déformation est maximale, présente en effet une maille rhomboédrique dont l'angle est encore très voisin de 90°.

— Le paramètre de la maille augmente progressivement lorsque α augmente. Cette évolution peut être expliquée par le remplacement du cadmium par le bismuth de plus grande taille mais surtout par la substitution du tantale par le cadmium dans les sites octaédriques.

TABLEAU

Pyrochlores $(Cd_{2-\alpha}Bi_{\alpha})(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$

Noms des composés	Température et temps de réaction (°C/h)	Système	Paramètre de la maille	Angle rhomboédrique
$Cd_2Ta_2O_7$	1000/15	Cubique	$10,37_8$	–
$(Cd_{1,80}Bi_{0,20})(Ta_{1,93_3}Cd_{0,06_6})O_7$	1000/24	»	$10,39_5$	–
$(Cd_{1,60}Bi_{0,40})(Ta_{1,86_6}Cd_{0,13_3})O_7$	1000/24	»	$10,42_1$	–
$(Cd_{1,40}Bi_{0,60})(Ta_{1,80}Cd_{0,20})O_7$	1100/24	Rhomboédrique	$10,45_9$	90°6′
$(Cd_{1,20}Bi_{0,80})(Ta_{1,73_3}Cd_{0,26_6})O_7$	1100/24	»	$10,49_3$	90°12′
$(CdBi)(Ta_{1,66_6}Cd_{0,33_3})O_7$	1100/24	»	$10,52_3$	90°15′
$(Cd_{0,80}Bi_{1,20})(Ta_{1,60}Cd_{0,40})O_7$	1100/24	»	$10,56_3$	90°5′
$(Cd_{0,60}Bi_{1,40})(Ta_{1,53_3}Cd_{0,46_6})O_7$	1100/24	»	$10,61_0$	90°4′
$(Cd_{0,40}Bi_{1,60})(Ta_{1,46_6}Cd_{0,53_3})O_7$	1100/24	»	$10,64_1$	$>$90°

Au cours de cette étude nous avons réalisé la synthèse et étudié l'évolution structurale de nouveaux pyrochlores riches en bismuth, dont il reste à déterminer la structure et le domaine de non stœchiométrie. Une étude systématique du remplacement du cadmium par des ions bivalents de petite taille (Zn, Mg, Ni, Cu, ...) dans ce type de composés est actuellement en cours afin d'établir l'influence de la nature des ions d'insertion sur la stabilité de telles structures.

Les propriétés ferroélectriques du pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$ (5) laissent espérer pour les homologues du niobium, des propriétés diélectriques intéressantes.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) L. G. Nikiforov, V. V. Ivanova, Yu N. Venevtsev, et G. S. Zhdanov, *Izv Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, 4, 1968, p. 381.

(2) J. M. Longo, P. M. Raccah, J. A. Kafalas et J. W. Pierce, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 137.

(3) J. M. Longo, P. M. Raccah et J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 191.

(4) A. Byström, *Arkiv. Kem., Mineralogi Och Geologi*, 18 A, 1944, 21, p. 21.

(5) F. Jona, G. Shirane, R. Pepinski, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 903.

(6) R. S. Roth, *J. Res. N. B. S.*, 62, 1956, p. 27.

(7) S. Kemmler-Sack et W. Rudorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 344, 1966, p. 23.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Université de Caen,
14032 *Caen.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le bis-trithiocarbonato-nickelate* (II) *de nickel* (II) *hexammine de formule brute* $Ni(NH_3)_3CS_3$. Note (*) de MM. **Jean-Noël Pons**, **Jacky Roger** et Mme **Martine Stern**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrophorèse et le spectre ultraviolet du composé de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ montrent que le solide est constitué des deux ions $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, comme le laissait prévoir son étude infrarouge. Notre interprétation est compatible avec les mesures magnétiques déjà effectuées par ailleurs sur cette combinaison.

Les mesures magnétiques effectuées par H. Seidel et D. Petzoldt [1] sur le solide de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ révèlent un paramagnétisme compatible avec la présence d'un seul électron célibataire par atome de nickel. Il en a été conclu que ce solide devait être considéré comme un complexe dinucléaire $Ni_2(NH_3)_6C_2S_6$ comportant une liaison covalente entre les deux atomes de nickel. Nous avons interprété le spectre d'absorption infrarouge de ce solide en considérant deux séries de bandes [2] : l'une appartient indiscutablement à l'anion complexe $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ tel qu'il existe dans le composé $[(C_6H_5)_4As]_2[Ni(CS_3)_2]$ de structure cristalline connue, et se trouve aussi dans les spectres des solides $K_2[Ni(CS_3)_2]$ et $[(CH_3)_4N]_2[Ni(CS_3)_2]$; l'autre peut correspondre au cation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ qui devrait neutraliser la charge de l'anion complexe ci-dessus dans un produit de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$. Pour confirmer cette interprétation, nous avons d'une part enregistré des spectres électroniques, d'autre part effectué une expérience d'électrophorèse sur papier en mettant en œuvre des solutions appropriées.

Les composés étudiés sont préparés en solution dans l'éthanol dans le cas du solide de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$, dans le méthanol pour $[(CH_3)_4N]_2[Ni(CS_3)_2]$, dans l'acétone pour $K_2[Ni(CS_3)_2]$, en utilisant des proportions convenables d'acétate de nickel, de trithiocarbonate de potassium [3] ou de tétraméthylammonium [4], de chlorure de nickel (II) hexammine, suivant le cas. Pour le dernier composé, la précipitation nécessite l'addition d'éther éthylique. Dans les trois cas, les produits sont purifiés par redissolution puis reprécipitation. Toutes les manipulations s'effectuent en atmosphère d'azote à la température ambiante.

Des essais de solubilisation ont fourni des indices en faveur d'un certain caractère ionique des produits ainsi préparés, en particulier pour $Ni(NH_3)_3CS_3$. On peut schématiquement distinguer deux types de solvants : les solvants peu dissociants de faible constante diélectrique ($10 < \varepsilon < 15$), dans lesquels la fraction d'un composé dissous dissociée est négligeable devant la fraction non dissociée et les solvants dissociants ($\varepsilon > 15$) dans

lesquels la dissociation des composés ioniques ou ionisés est beaucoup plus importante et peut même être totale ($\varepsilon > 40$). Le but des expériences entreprises étant d'élucider la configuration du composé $Ni(NH_3)_3CS_3$, les deux types de solvants ont été examinés. Le composé étudié est insoluble dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le pentane, le dioxanne, le chlorobenzène, solvants qui appartiennent tous au premier type; on observe une suspension de fines particules rouges laissant un liquide incolore après centrifugation. En revanche, le solide en question se dissout dans les solvants ionisants tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide, le formamide. Il est à noter que la solubilité croît avec la constante diélectrique du solvant, le formamide permettant d'obtenir des solutions de concentration voisine de 10^{-1} M. Les solutions obtenues présentent une coloration caractéristique brun rouge et restent stables plusieurs jours.

Les spectres d'absorption visible et ultraviolette de solutions 5.10^{-4} M de $Ni(NH_3)_3CS_3$ dans l'acétonitrile, le diméthylformamide, le formamide et l'eau présentent la même allure; ils sont constitués de trois bandes :

$$\lambda_{1_{max}} = 502,5 \text{ m}\mu \quad \text{(assez intense)},$$
$$\lambda_{2_{max}} = 332,5 \text{ m}\mu \quad \text{(très intense)},$$
$$\lambda_{3_{max}} = 275 \text{ m}\mu \quad \text{(fine)}.$$

Quand la longueur d'onde diminue l'absorption augmente et à partir de $\lambda = 230$ mμ, le spectre ne s'interprète plus. Les spectres de $[(CH_3)_4N]_2[Ni(CS_3)_2]$ et de $K_2[Ni(CS_3)_2]$ enregistrés en solution dans le diméthylformamide sont identiques à celui de $Ni(NH_3)_3CS_3$. Dans les mêmes conditions, celui de $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ne présente aucune bande d'absorption, mais comme précédemment pour les longueurs d'onde inférieures à 230 mμ, l'effet de solvant est prédominant.

Il apparaît donc que le spectre du complexe de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ est constitué des mêmes bandes que celui de l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, le cation $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ n'absorbant pas dans ce domaine de longueur d'onde.

L'électrophorèse sur papier utilise une solution du composé $Ni(NH_3)_3CS_3$ dans le formamide (5.10^{-2} M) sous une différence de potentiel de 1400 V et avec une intensité de courant de 45 mA. L'électrolyte de base est une solution M/10 de nitrate d'ammonium dans le formamide et l'ensemble est maintenu à une température de l'ordre de 4°C. La migration de l'anion vers la cathode, apparente par suite de la coloration brun rouge propre à l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, est rapide; sa mobilité est une fois et demie supérieure à celle du cation. La position de ce dernier est repérée, après passage du courant pendant 20 mn, par une solution de diméthylglyoxime. Après séchage à l'étuve (80°C) de la bande de papier, la coloration brun rouge de l'anion disparaît mais la présence de nickel à la fois dans l'anion et le cation peut être mise en évidence grâce à une solution de diméthylglyoxime.

Spectre ultraviolet et électrophorèse montrent donc que, dissous dans un solvant ionisant et alors qu'il est insoluble dans les solvants non polaires, le solide de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ se comporte comme étant constitué d'anions $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et de cations $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Ce résultat confirme l'interprétation que nous avons proposée pour son spectre infrarouge. Il infirme la conclusion que H. Seidel et D. Petzoldt ont tiré de leurs études magnétiques mais non de leurs résultats expérimentaux; en effet, l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ carré coplanaire est diamagnétique (5), le cation octaédrique $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est paramagnétique avec deux électrons célibataires (6) : il y a donc bien en moyenne dans le complexe $[Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]$ de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ un électron célibataire par atome de nickel.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) H. Seidel et D. Petzoldt, *Naturwissenschaften*, 56 (5), 1969, p. 283.
(2) M. Stern, J. N. Pons et J. Roger, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 673.
(3) E. Philippot, *Rev. Chim. minér.*, 4, 1967, p. 647.
(4) M. Robineau, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1972.
(5) K. N. Johri et N. K. Kaushik, *Curr. Sci.*, 37 (15), 1968, p. 433.
(6) R. S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 7, 1953, p. 377.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie II,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le diimidogermane* $Ge(NH)_2$. Note (*) de MM. **Michel Billy** et **Michel Brossard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le diimidogermane préparé par ammoniolyse du tétrachlorure $GeCl_4$ présente des propriétés comparables à celles de son homologue $Si(NH)_2$. Mais en présence de chlorure d'ammonium, il est instable dès la température ambiante et conduit par désammination à l'imide Ge_2N_3H, première étape d'une chloruration avec formation de l'imidochlorure $Ge_2N_3H_2Cl$ au-delà de 115°C.

Il n'existe que deux travaux anciens concernant la réaction du système $GeCl_4/NH_3$. En 1926, Pugh et Thomas [1] obtiennent un « chlorure hexammine » $GeCl_4$, 6 NH_3 que Schwarz et Schenk [2] considèrent par la suite comme un mélange de chlorure d'ammonium et d'imide $Ge(NH)_2$. Un tel composé, selon ces auteurs, conduirait au « germanam » Ge_2N_3H par chauffage en courant d'azote dès 150°C, puis au nitrure Ge_3N_4 au-delà de 350°C.

Devant l'insuffisance de ces données contredites en partie par les résultats [3] concernant le système homologue $SiCl_4/NH_3$, nous avons cherché à préciser les conditions de préparation et les propriétés du diimidogermane $Ge(NH)_2$, notamment sa stabilité thermique en présence ou non du chlorure d'ammonium.

1. Ammoniolyse du tétrachlorure $GeCl_4$. — Dans une enceinte étanche et préalablement jaugée contenant une quantité donnée de chlorure de germanium refroidie à — 79°C par de la neige carbonique, on introduit un excès connu d'ammoniac parfaitement sec, puis on abandonne le système pendant 48 h. Après extraction sous vide de l'ammoniac en excès et retour à la température ambiante, on déduit la quantité d'ammoniac entré en réaction par différence entre les volumes gazeux admis et retirés. Nos résultats montrent que la réaction correspond bien à l'absorption de 6 moles d'ammoniac par mole de chlorure de germanium.

$GeCl_4$ (10^{-3} mole)	17,83	24,77	36,91	25,71	30,55
NH_3 (10^{-3} mole)	108,8	149,3	216,7	148,3	176,9
$NH_3/GeCl_4$	6,10	6,03	5,87	5,77	5,79

Afin de déterminer la composition du système, nous avons effectué une seconde série de préparations, comme précédemment à basse température, mais en lavant le produit formé par de l'ammoniac liquide (de — 40 à — 50°C) dans l'enceinte réactionnelle même [3]. La substance extraite est constituée uniquement de chlorure d'ammonium dont le dosage conduit aux résultats suivants :

$GeCl_4$ (10^{-3} mole)	10,25	9,78	28,15	10,05	32,76	12,75	10,16	10,05
NH_4Cl (10^{-3} mole)	40,43	38,64	111,4	40,24	130,0	50,25	40,39	10,42
$NH_4Cl/GeCl_4$	3,94	3,95	3,96	4,00	3,97	3,94	3,98	3,99

Compte tenu des rapports molaires $NH_4Cl/GeCl_4$ (3,97 en moyenne), il est prouvé que tout le chlore initial se retrouve à l'état de chlorure d'ammonium. La réaction peut donc s'écrire :

(I) $$GeCl_4 + 6\,NH_3 \rightarrow 4\,NH_4Cl + Ge(NH)_2.$$

2. Propriétés du diimidogermane. — Les résidus de lavage par l'ammoniac liquide sont constitués par une poudre blanche, très fine, sensible à l'humidité atmosphérique qui la décompose avec formation de gaz NH_3 et de dioxyde GeO_2. Les dosages de l'azote et du germanium dans la solution d'hydrolyse correspondent à un rapport atomique moyen N/Ge = 2,20. L'excès d'azote par rapport à la composition définie par l'équation (I) résulte d'une rétention d'ammoniac qui s'élimine par chauffage sous vide au voisinage de la température critique d'adsorption de l'ammoniac (133°C).

La poudre est amorphe aux rayons X mais présente un spectre d'absorption infrarouge caractéristique d'un imidogermane par comparaison avec ceux ([4]) des imidosilanes $Si(NH)_2$ ou $Si_2(NH)_3$. On n'observe en effet aucune bande relative au groupement NH_2, tandis que les maximums d'absorption à 3 350 et 1160 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration de la liaison NH et à la vibration de déformation δ [(Ge)NH]. Enfin la bande observée à 780 cm^{-1} est attribuable à l'une des deux vibrations de valence du groupement Ge—N—Ge.

La stabilité thermique de l'imide a été étudiée sous vide, les transformations étant suivies par dosage de l'ammoniac libéré au cours des désamminations. Nos résultats montrent que le diimidogermane est instable sous vide aux températures supérieures à 150°C; il y a désammination progressive jusqu'au terme nitrure sans palier de décomposition attribuable à Ge_2N_3H comme l'affirmaient Schwarz et Schenk ([2]). Un tel comportement est identique à celui observé dans le cas des imides du silicium [([3]), ([5])], la seule différence provenant du nitrure Ge_3N_4 instable qui se dissocie en ses éléments au-delà de 400°C.

3. Stabilité en présence de chlorure d'ammonium. — Le produit d'ammoniolyse du tétrachlorure de germanium ($Ge(NH)_2 + 4\,NH_4Cl$) perd lentement de l'ammoniac dès la température ordinaire. Après une dizaine de jours sous vide à 30°C, on obtient ainsi un dégagement limite défini par le rapport molaire $NH_3/Ge(NH)_2 = 0,5$ (trouvé : 0,40, 0,57, 0,51, 0,56 et 0,49). En présence de chlorure NH_4Cl le diimidogermane est donc instable. On a

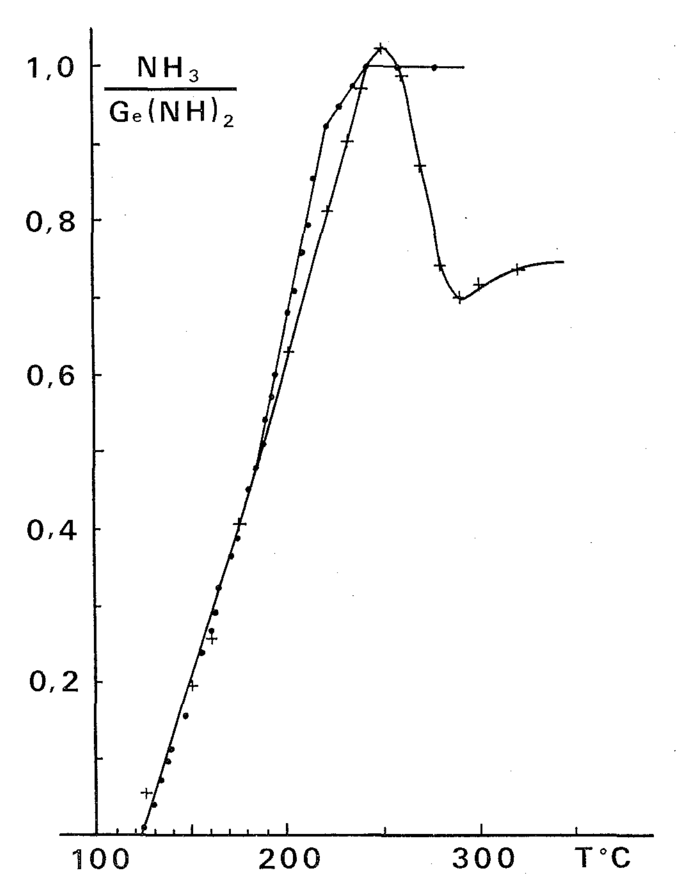
(II) $$2\,Ge(NH)_2 \rightarrow NH_3 + Ge_2N_3H.$$

Un tel résultat est comparable à ceux obtenus dans le cas des imidosilanes $Si(NH)_2$ et $Si_2(NH)_3$ pour lesquels l'action catalytique des halogénures d'ammonium sur la désammination a été démontrée [([3]), ([5])]. Mais l'instabilité du diimidogermane est encore plus marquée. Il s'agit là

d'une première étape de la réaction du système Ge $(NH)_2/NH_4Cl$ conduisant aux températures plus élevées à la formation d'un composé inédit de formule $Ge_2N_3H_2Cl$ par action des vapeurs dissociées du chlorure NH_4Cl :

(III) $$2\,Ge\,(NH)_2 + NH_4Cl \rightarrow 2\,NH_3 + Ge_2N_3H_2Cl.$$

En effet, le dégagement d'ammoniac observé par thermolyse en montée linéaire de température de 75°C/h, soit sous vide en présence du gaz NH_3,



Réaction du chlorure d'ammonium sur la diimide Ge $(NH)_2$:
+ en présence de l'ammoniac dégagé; • en courant d'azote.

soit en courant inerte d'azote, présente un maximum correspondant au rapport molaire $NH_3/Ge\,(NH)_2 = 1{,}01$ (*voir* figure ci-dessus), après élimination du chlorure NH_4Cl en excès par sublimation.

Ce composé correspond à une poudre blanche très légère, amorphe aux rayons X et encore plus sensible à l'hydrolyse que l'imide dont il est issu. Il fixe rapidement l'ammoniac. Son spectre infrarouge ne présentant

pas de vibration propre à la liaison H—Cl, vers 2 900 cm^{-1}, il ne saurait s'identifier à une combinaison de type chlorhydrate. En revanche, l'existence d'un maximum d'absorption attribuable au groupement N—H, à 3 350 cm^{-1}, et surtout l'apparition d'une bande très intense à 440 cm^{-1}, caractéristique des vibrations de la liaison Ge—Cl [6], plaident en faveur d'un chloroimidogermane.

(*) Séance du 19 Février 1973.

[1] W. Pugh et J. S. Thomas, *J. Chem. Soc. London*, 129, 1926, p. 1051.
[2] R. Schwarz et R. Schenk, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 296.
[3] M. Billy, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795.
[4] J. Desmaison, D. Giraud et M. Billy, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 417.
[5] M. Billy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1550.
[6] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, 2e éd., Wiley Interscience, New York, 1970.

Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87000 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de la triphényl-2.4.6 aniline.*

Note (*) de M. **Mir Hedayatullah**, Mlle **Odette Robisson** et M. **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation de la triphényl-2.4.6 aniline par l'acide *m*-chloroperbenzoïque et l'acide *p*-nitroperbenzoïque nous a permis d'isoler les dérivés nitrosé **3** et nitré **4** correspondants. L'azoxytriphényl-2.4.6 benzène **5** a été atteint, d'une part par désoxygénation du composé nitrosé **3** au moyen de la triphénylphosphine et, d'autre part, par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur l'azotriphényl-2.4.6 benzène **2**. Avec ce dernier composé quatre termes d'oxydation sur l'azote de la triphénylaniline ont donc été saisis.

Nous avons précédemment signalé que l'oxydation à un électron de la triphényl-2.4.6 aniline **1** par le bioxyde de plomb en milieu benzénique à ébullition ou par le permanganate de potassium en milieu de pyridine-eau vers 90°, conduit à la formation de l'azotriphényl-2.4.6 benzène **2** avec respectivement des rendements de 20 et 96 % [(1), (2), (3)].

$$\Phi\text{-}C_6H_2(\Phi)_2\text{-}NH_2 \; (\mathbf{1}) \longrightarrow (\Phi)_3C_6H_2\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_2(\Phi)_3 \; (\mathbf{2})$$

Nous avons poursuivi ce travail en examinant l'oxydation à deux électrons de cette même amine par des agents oxydants donneurs d'oxygène actif comme l'acide *m*-chloroperbenzoïque et l'acide *p*-nitroperbenzoïque en vue de saisir d'autres termes d'oxydation tels que les dérivés nitrosé, nitré et azoxyque.

Il nous est apparu tout d'abord que l'action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque sur la triphénylaniline, dans le rapport molaire amine/oxydant égal à 1/3, en milieu benzénique ou en solution dans le chlorure de méthylène, à la température ambiante, conduit au triphényl-2.4.6 nitrosobenzène **3** qui, recristallisé dans l'éthanol, se présente sous forme de cristaux verts fondant à 120° (Rdt 50 %). La constitution chimique de ces cristaux correspond bien à la formule globale $C_{24}H_{17}NO$, d'après la masse moléculaire : calculé, 335; trouvé, 331 (cryoscopie dans le benzène) et l'analyse élémentaire : calculé %, C 85,96; H 5,12; N 4,18; trouvé %, C 86,03; H 5,19; N 4,05. Par ailleurs, le spectre infrarouge révèle la vibration caractéristique du groupe —NO à 1525 cm^{-1} (KBr).

Nous avons ensuite observé que l'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur la triphénylaniline, en milieu de chlorure de méthylène à 25°, aboutit soit au dérivé nitrosé **3**, soit au dérivé nitré **4**, selon que le rapport molaire amine sur oxydant est égal à 1/2 ou 1/3. Le triphényl-2.4.6 nitrobenzène, F 145°, obtenu avec un rendement de 80 % est identifié avec un échantillon authentique préparé selon (4) par nitration du triphényl-1.3.5 benzène.

Il apparaît donc que, dans ces conditions opératoires, l'acide *p*-nitroperbenzoïque permet aisément le passage de l'amine successivement au dérivé nitrosé et au dérivé nitré, tandis qu'avec l'acide *m*-chloroperbenzoïque, on s'arrête au dérivé nitrosé qui résiste à l'oxydation ultérieure par cet agent oxydant.

Quant à l'azoxytriphényl-2.4.6 benzène **5**, il ne nous a pas été possible de l'atteindre par oxydation directe de la triphénylaniline; par contre, nous l'avons synthétisé par deux autres méthodes : action de la triphénylphosphine sur le dérivé nitrosé **3**, en milieu benzénique vers 0° suivie de séparation par chromatographie sur alumine, et oxydation de l'azotriphényl-2.4.6 benzéne **2**, au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque, en solution dans le chlorure de méthylène à la température ambiante (Rdt 40 %). Recristallisé dans l'éthanol, il se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 211°.

Analyse : $C_{48}H_{34}N_2O$, calculé %, C 88,15; H 5,24; N 4,28; trouvé %, C 87,89; H 5,31; N 4,33. Son spectre d'absorption dans l'infrarouge révèle les vibrations du groupe $-N{=}N-$ à 920, 1420 et 1580 cm^{-1} et celles du groupe $-\underset{\substack{\downarrow \\ O}}{N}{=}N-$ à 1225 et 1320 cm^{-1}.

a/ Φ–C₆H₂(Φ)₂–NO + $(C_6H_5)_3P$ ⟶ [Φ–C₆H₂(Φ)₂–N̄] + $(C_6H_5)_3P{=}O$

+3

b/ Φ–C₆H₂(Φ)₂–N̄ = N̄–C₆H₂(Φ)₂–Φ + O–O(H)–C(=O)–C₆H₄–NO_2 ⟶ Φ–C₆H₂(Φ)₂–N(→O)=N–C₆H₂(Φ)₂–Φ (5) + HO–C(=O)–C₆H₄–NO_2

Nous avons ainsi précisé les conditions de formation à partir de la triphényl-2.4.6 aniline en une ou deux étapes, de quatre de ses dérivés d'oxydation sur l'azote.

(*) Séance du 5 février 1973.

(¹) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5467.
(²) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 4168.
(³) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2957.
(⁴) K. Dimroth, G. Bauniger et G. Neubauer, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1634.

Laboratoire
de Chimie textile et tinctoriale,
C. N. A. M.,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution aromatique par action d'organocadmiens sur les dérivés nitrés aromatiques.* Note (*) de MM. **Lionel Le Guilly**, **Frank Tatibouët** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des dérivés nitrés aromatiques sur les dialkylcadmium donne des amines substituées sur le noyau aromatique; les réactions sont assimilables aux réactions de substitution nucléophiles aromatiques.

Dans une première partie ([1]), nous avons étudié l'action des composés mononitrés aromatiques substitués (nitrotoluène, nitromésitylène) sur le diéthyl- et dibutylcadmium.

Nous avons étendu notre étude à l'action des alkylcadmium sur les nitroxylènes, le nitrobenzène portant un ou deux groupes donneurs d'électrons (chlore, méthoxy) ou portant un ou deux groupes accepteurs d'électrons (nitriles, carboxyles, carbonyles).

1. Nitroxylènes (tableau I). — Nous avons travaillé avec des dérivés nitrés dont les positions 2 et 4, 2 et 6, 2 et 3, sont bloquées successivement. L'expérience confirme encore les résultats que l'on était en droit d'attendre.

2. Nitrobenzène portant des substituants donneurs. — Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.

En outre, il est bon de préciser que :

— des réactions avec des nitrobenzènes disubstitués en 2-4 et 2-3 par le chlore donnent peu d'amines secondaires attendues;

— le diéthylcadmium sur le pentachloronitrobenzène n'a donné aucune réaction.

3. Nitrobenzène portant des substituants accepteurs. — Nous avons essayé de mettre en évidence l'effet des groupes nitrile et carbethoxy, mais l'action du diéthylcadmium sur le 2-cyanonitrobenzène et le 4-cyanonitrobenzène s'est révélée être nulle. Mêmes résultats avec le 2-nitro et 4-nitrobenzoate d'éthyle.

4. Réactions sur d'autres dérivés nitrés. — Par ailleurs, afin d'élucider un mécanisme, d'autres réactions ont été étudiées.

A. Le diphénylcadmium agissant sur le nitrobenzène, donne du diphényle, de l'aniline et une huile dont aucun produit n'a pu être isolé; peut-être celle-ci contient-elle un peu de diphénylhydroxylamine car, par oxydation, nous avons mis en évidence la présence d'un radical nitroxyde qui pourrait être le diphénylnitroxyde.

TABLEAU I

Dérivés nitrés	Radical de l'alkylcadmium	Produits obtenus (Rdt en %)
NO_2, φ, CH_3, CH_3	$-C_2H_5$	NHEt, φ, CH_3, CH_3 (50)
	$-C_4H_9$	NHBu, φ, CH_3, CH_3 (20)
CH_3, NO_2, φ, CH_3	$-C_2H_5$	CH_3, NHEt, φ, CH_3 (35) ; CH_3, NHEt, φ, Et, CH_3 (15)
	$-C_4H_9$	CH_3, NHBu, φ, CH_3 (35)
NO_2, φ, CH_3, CH_3	$-C_2H_5$	NHEt, φ, CH_3, CH_3 (20) ; NHEt, φ, Et, CH_3, CH_3 (20)

B. Les nitroaliphatiques primaires (nitroéthane, nitropropane) ne donnent aucune réaction avec le diéthylcadmium. Le 2-nitropropane donne, en présence de diéthylcadmium, des traces de N-isopropyléthylhydroxylamine. Le nitrotertiobutyle donne, en présence de dibutylcadmium, la N-tertiobutylbutylhydroxylamine avec un rendement de l'ordre de 30 %.

C. Le nitrosobenzène réagit sur le diéthylcadmium pour donner la N-éthylaniline avec un rendement de 40 %.

5. DISCUSSION. — Nous avons constaté :

1° que, lorsqu'il y a réaction, le groupement nitro est toujours réduit avec formation d'une amine primaire ou secondaire ;

TABLEAU II

Dérivés nitrés	Radical de l'alkylcadmium	Produits obtenus (Rdt %)	
NO_2 Cl φ	$-C_2H_5$	NHEt Cl φ (27)	NHEt Cl φ Et (27)
NO_2 φ Cl	$-C_2H_5$	NHEt φ Cl (22)	NHEt φ Cl Et (33)
NO_2 φ Cl	$-C_2H_5$	NHEt φ Cl (35)	
NO_2 OCH_3 φ	$-C_2H_5$	NHEt OCH_3 φ (23)	NHEt OCH_3 φ Et (20)
NO_2 φ OCH_3	$-C_2H_5$	NHEt φ OCH_3 (25)	
NO_2 φ OCH_3	$-C_2H_5$	NHEt φ OCH_3 (30)	

2° qu'il y a souvent fixation sur le noyau aromatique d'un groupement organique provenant de l'organocadmien. Cependant, le fait que nous n'ayons jamais isolé de dérivé nitré plus substitué que le dérivé nitré mis en réaction, montre que le premier stade de celle-ci est toujours une addition sur le groupe N=O; de même, l'absence de réaction de substitution sur le noyau aromatique lors de la réaction sur le nitrosobenzène

montre que la fixation sur le noyau aromatique doit avoir lieu pendant que l'azote porte encore les deux oxygènes.

Les réactions peuvent s'écrire, pour le cas le plus général :

$$\varphi\text{-}N(\to O)(C_2H_5)(OCdC_2H_5) + Cd(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)(H)\varphi\text{-}N^{+}(\to O^{-}(C_2H_5Cd^{+}))(C_2H_5)(OCdC_2H_5) \longrightarrow$$

qui par réduction et hydrolyse :

$$C_2H_5\text{-}\varphi\text{-}\ddot{N}(C_2H_5)(H) + C_2H_6 + 2\,CdO + C_2H_5OH$$

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) L. Le Guilly, F. Tatibouët et R. Setton, *J. Organometal. Soc.*, 40, 1972.

Laboratoire de Chimie IV,
U. E. R. des Sciences fondamentales
et appliquées,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'oximes, d'amides, de nitriles et d'amines thiophéniques et étude de l'isomérisation de quelques oximes.* Note (*) de MM. **Jean Bourguignon, Jean-Claude Delahaye, Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

En préparant les mono et dioxime du diformyl-2.3 thiophène, nous avons observé leur isomérisation en amides en présence de carbonate de sodium. D'autres oximes du thiophène présentent une réaction semblable. Nous décrivons en outre la synthèse d'amides et de nitriles bisubstitués en positions voisines dans la série du thiophène.

Par action du chlorure d'hydroxylammonium sur le diformyl-2,3 thiophène **1** (1) en présence d'un léger excès de carbonate de sodium dans l'éthanol à 50 %, on obtient des oximes qui se transposent rapidement en amides.

1 mole $NH_3OH\ Cl$, 20°C → **2**
1 mole $NH_3OH\ Cl$, au reflux → **3**
2 moles $NH_3OH\ Cl$, 20°C → **4**

Le passage d'une oxime à un amide en milieu légèrement alcalin est peu courant, et a fait l'objet d'un petit nombre de comunications ([2]) et ([3]).

L'obtention des composés **2** et **3** dont la structure a été vérifiée par voie chimique montre que la fonction aldéhyde en position 3 réagit préférentiellement dans les conditions décrites ci-dessus.

Nous avons étudié le comportement d'oximes de formyl-2 ou 3 thiophènes respectivement substitués en 3 ou 2, soumises à des conditions opératoires semblables à celles appliquées aux oximes **2** et **4**.

(*a*) Oximes en position 3 :

CHO; X — $NH_3OH\,Cl$ / 20°C; Na_2CO_3 → CH=NOH; X — Na_2CO_3 → $CONH_2$; X

X = CHO ([1]), COOH ([4]), NO_2 ([5]), $CH(OC_2H_5)_2$, $CONH_2$, OMe, CN, CH=NOH, $CH=CH_2$.

X = CHO, CN.

Dans le cas où X = COOH, $CH(OEt)_2$, NO_2, OMe, COOMe, $CONH_2$, $CH=CH_2$, les oximes ne sont pas isomérisées, et on les récupère avec des rendements compris entre 70 et 80 %. Les produits pour lesquels X est soit CN, soit CHO conduisent aux amides correspondants avec des rendements respectifs de 80 et 70 %.

Lorsqu'on part de la dioxime du diformyl-2,3 thiophène, on obtient 50 % de thiophène dicarboxamide-2,3 et 30 % d'acide carbamoyl-3 thénoïque-2.

(*b*) Oximes en position 2 :

X; CHO — $NH_3OH\,Cl$ / 20°C; Na_2CO_3 → X; CH=NOH — Na_2CO_3 → X; $CONH_2$

X = CH_3 ([6]), CN, $CH(OEt)_2$ ([1]).

X = CN.

Dans cette série seule l'oxime du cyano-3 formyl-2 thiophène conduit à l'amide. Dand le cas où X = CH_3 ou $CH(OC_2H_5)_2$ les oximes sont récupérées avec des rendements de 85 et 75 %.

Nous décrivons ci-dessous la synthèse des oximes, des amides et des nitriles que nous venons de citer.

1° Les oximes ont été préparées avec des rendements compris entre 75 et 95 % par la méthode classique décrite plus haut, sauf dans le cas des dérivés portant une fonction nitrile où la réaction a été conduite en l'absence de carbonate de sodium.

Les produits suivants ont été obtenus (tableau I).

2° Les amides sont synthétisés par isomérisation des oximes (rendement 70 à 80 %), ou par hydrolyse du nitrile par $NaOH/H_2O_2$ (rendement 50 %), ou par action de $(NH_4)_2CO_3$ sur le chlorure d'acide (rendement 60 %) (tableau II).

TABLEAU I

	X	F(°C)	Analyse	X	F(°C)	Analyse
CH=NOH (en 3), S, X (en 2)	CHO........	117	Calc. %, C 46,46; H 3,25; N 9,03 Tr. %, C 46,6 ; H 3,3 ; N 9,1	OCH_3......	148	Calc. %, C 45,87; H 4,49; N 8,91 Tr %, C 45,5 ; H 4,7 ; N 8,6
	COOH......	210	Calc. %, C 42,10; H 2,95; N 8,18 Tr. %, C 41,9 ; H 2,9 ; N 8,3	$CONH_2$....	225	Calc. %, C 42,36; H 3,55; N 16,47 Tr. %, C 42,2 ; H 3,7 ; N 16,2
	$CH(OEt)_2$...	liq.	Calc. %, C 52,40; H 6,55; N 6,11 Tr. %, C 52,3 ; H 6,4 ; N 5,7	COOMe....	125	Calc. %, C 45,41; H 3,81; N 7,57 Tr. %, C 45,2 ; H 3,5 ; N 7,3
	NO_2........	150	Calc. %, C 34,90; H 2,34; N 16,28 Tr. %, C 34,6 ; H 2,7 ; N 15,9	CH=NOH.	216	Calc. %, C 42,36; H 3,55; N 16,47 Tr. %, C 42,4 ; H 3,7 ; N 16,5
	CN.........	100	Calc. %, C 47,38; H 2,65; N 18,42 Tr. %, C 47,2 ; H 2,5 ; N 18,2	$CH=CH_2$..	95	Calc. %, C 54,90; H 4,44; N 9,19 Tr. %, C 54,6 ; H 4,6; N 9,2
X (en 3), S, CH=NOH (en 2)	$CH(OEt)_2$...	liq.	Calc. %, C 52,40; H 6,55; N 6,11 Tr. %, C 52,0 ; H 6,4 ; N 6,3	CN........	98	Calc. %, C 47,38; H 2,65; N 18,42 Tr. %, C 47,3 ; H 2,8 ; N 18,5
	CH_3........	134	Calc. %, C 51,07; H 5,00; N 9,92 Tr. %, C 51,2 ; H 5,0; N 9,6			

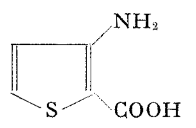
TABLEAU II

	X	F(°C)	Analyse	X	F(°C)	Analyse
$CONH_2$ (en 3), S, X (en 2)	CHO........	178	Calc. %, C 46,46; H 3,25; N 9,03 Tr. %, C 46,5; H 3,5 ; N 8,9	CN........	174	Calc. %, C 47,38; H 2,65; N 18,42 Tr. %, C 47,2 ; H 2,5 ; N 18,1
	COOH......	258	Calc. %, C 42,10; H 2,95; N 8,18 Tr. %, C 41,9 ; H 3,0 ; N 8,2			
X (en 3), S, $CONH_2$ (en 2)	COOH......	255	Calc. %, C 42,10; H 2,95; N 8,18 Tr. %, C 42,2 ; H 3,0 ; N 7,8	$CONH_2$....	232	litt. F = 228°C (7)
	CN.........	179	Calc. %, C 47,38; H 2,65; N 18,42 Tr. %, C 47,3 ; H 3,0 ; N 18,6	CHO......	172	Calc. %, C 46,46; H 3,25; N 9,03 Tr. %, C 46,3 ; H 3,3 ; N 9,0

TABLEAU III

	X	F(°C)	Analyse	X	F(°C)	Analyse
S, X, CN — X en 2, CN en 3	$CH(OC_2H_5)_2$.	$É_{0,5}=100$	Calc. %, C 56,87; H 6,16; N 6,64 Tr. %, C 56,6 ; H 5,9 ; N 6,3	CHO......	88	Calc. %, C 52,57; H 2,21; N 10,22 Tr. %, C 52,2 ; H 2,4 ; N 9,9
X en 3, CN en 2	CHO........	84	Calc. %, C 52,57; H 2,21; N 10,22 Tr. %, C 52,1 ; H 2,4 ; N 10,1	CN........ litt. F_{140} (10)	150	Calc. %, C 53,73; H 1,45; N 20,90 Tr. %, C 53,5 ; H 2,0 ; N 21,0

Remarque. — Nous avons réalisé avec l'acide carbamoyl-3 thénoïque-2 une dégradation d'Hofmann selon [8]. L'acétylation de l'amine conduit à l'acide acétylamino-3 thénoïque-2 dont l'ester méthylique obtenu par action du diazométhane est déjà connu [9].



3° Les nitriles ont été préparés par action du cyanure cuivreux sur le dérivé bromé correspondant dans la pyridine (rendement 70 %) ou par déshydratation en présence de $SOCl_2$ de l'oxime (rendement 85 %). En plus des produits déjà cités, nous avons obtenu les résultats du tableau III.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) P. Pastour, P. Savalle et P. Eymery, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6130.
(2) R. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, n° 4, 1937, p. 1115.
(3) L. Field, P. B. Hughmark, S. Shumaker et W. S. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1938.
(4) S. Gronowitz, Bogestblom et B. Mathiasson, *Arkiv. Kemi.*, 20, 1963, p. 407.
(5) W. J. Raich et C. S. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3800.
(6) King et Nord, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 635.
(7) R. Linstead, E. G. Noble et J. M. Wrigh, *J. Chem. Soc.*, 21, 1937, p. 911.
(8) Campaigne et P. A. Monroe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2447.
(9) M. Lucius et Brüning, Brit. 837.086 (C. A. 54, 1960, p. 24798e).
(10) S. Gronowitz et B. Eriksson, *Arkiv. Kemi.*, 21, 1963, p. 335.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Institut National Supérieur
de Chimie Industrielle
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur des composés thiocarbonylés*. Note (*) de MM. **Daniel Lecadet**, **Daniel Paquer** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur divers composés thiocarbonylés (thiocétones, dithioesters) conduit à une *s*-méthylation lorsque ces composés possèdent un hydrogène en α du groupement thiocarbonyle; dans le cas où ces dérivés sont non ènethiolisables on observe soit la formation d'un thiiranne soit un réarrangement avec migration du groupe méthylthio.

En 1965, E. J. Corey et M. Chaykovsky [1] ont décrit la première réaction d'une thiocétone, la thiobenzophénone, avec le méthylure de diméthylsulfoxonium (I) et ils obtenaient le diphényl-2.2 thiiranne qui se décomposait facilement en diphényl-1.1 éthylène et en soufre. Nous avons étudié cette réaction sur deux types de dérivés thiocarbonylés : des thiocétones [2] et des dithioesters [3], en utilisant le mode opératoire décrit par les auteurs précédents.

$$(CH_3)_2\overset{O}{\overset{|}{S}}{}^{+\delta}\!-\!CH_2^{-\delta} \quad \text{(I)}$$

Thiocétones et méthylure de diméthylsulfoxonium (I). — Lorsque la thiocétone utilisée possède en α du thiocarbonyle au moins un hydrogène, l'action du méthylure (I) sur ce composé conduit au dérivé *s*-méthylé de la forme ènethiol isomère du composé de départ. C'est le cas des thiocétones (II) et (III) et du thiocamphre (IV) qui fournissent les méthylthioalcènes (VII), (VIII) [4] et (IX) [également préparé par méthylation de (IV) en milieu basique].

$$R_1\!-\!\underset{\underset{S}{\|}}{C}\!-\!CH\!\begin{matrix}\diagup R_2\\ \diagdown R_3\end{matrix} \xrightarrow{(I)} R_1\!-\!\underset{\underset{SMe}{|}}{C}\!=\!C\!\begin{matrix}\diagup R_2\\ \diagdown R_3\end{matrix} \qquad (\text{Rdt} \simeq 90\ \%)$$

(II) $R_1 = t.\text{bu}$, $R_2 = R_3 = H$ (VII)
(III) $R_1 = i.\text{Pr}$, $R_2 = R_3 = Me$ (VIII)

Lorsque la thiocétone utilisée est non ènethiolisable, nous obtenons par action de l'ylure (I) le thiiranne correspondant qui peut se décomposer partiellement en éthylénique. Ainsi la thiofenchone (V) fournit le thiiranne (X) dont les formes *s-endo* et *s-exo* ont été attribuées en examinant le déplacement chimique des méthyles de ce composé. La diméthyl-2.2 phényl-1 propanethione-1 (VI) donne le thiiranne (XI) qui se décompose partiellement en éthylénique (XII) par passage en CPV.

Cette obtention d'un thiiranne par action de l'ylure (I) sur des thiocétones non ènethiolisables correspond à l'exemple choisi par E. J. Corey et M. Chaykovsky [1].

SMe S C_6H_5 S C_6H_5 CH_2

(IX) (Rdt ≃ 90 %) (X) (Rdt ≃ 40 %) (XI) (Rdt ≃ 40 %) (XII)

RMN : (IX) $\delta = 2{,}11.10^{-6}$ *s* (MeS); $5{,}37.10^{-6}$ ~ *d* (H éthylénique).

(X) forme *s-endo* (70 %) : $\delta = 2{,}27.10^{-6}$ (CH_2 thiiranne); $0{,}78.10^{-6}$ (1 Me); $0{,}88.10^{-6}$ (2 Me);
forme *s-exo* (30 %) : $\delta = 2{,}27.10^{-6}$ (CH_2 thiiranne); $0{,}81.10^{-6}$ (1 Me); $0{,}98.10^{-6}$ (2 Me).

(XI) $\delta = 2{,}51.10^{-6}$ *d* et $2{,}73.10^{-6}$ *d*; J ≃ 1 Hz (CH_2).
(XII) $\delta = 4{,}76.10^{-6}$ *d* et $5{,}16.10^{-6}$ *d*; J ≃ 1,5 Hz (CH_2).

Dithioesters et méthylure de diméthylsulfoxonium (I). — La différence de réactivité remarquable des thiocétones, suivant qu'elles sont ou non ènethiolisables, se retrouve avec les dithioesters; l'action du méthylure (I) sur trois dithioesters possédant un hydrogène en α du thiocarbonyle conduit à la méthylation sur le soufre du thiocarbonyle du dithioester.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SMe \xrightarrow{(I)} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} SMe \\ SMe \end{matrix}$$

(XIII) R_1 = Me, R_2 = H (XIX) } *cf.* ([3])
(XIV) R_1 = R_2 = Me (XX) }
(XV) R_1, R_2 = —$(CH_2)_4$— (XXI) RMN : $\delta = 2{,}17.10^{-6}$ (6 H, Me)

Rdt ≃ 60 à 90 % avec un excès d'ylure.

Compte tenu de ces résultats nous pensions isoler un thiiranne en traitant un dithioester ne comportant pas d'hydrogène en α du thiocarbonyle par le méthylure (I). En fait dans deux des trois exemples étudiés nous avons observé des réactions avec réarrangement.

Ainsi le dithioester (XVI) [préparé selon ([5])] fournit par action de l'ylure (I) un composé dont les caractéristiques analytiques et spectrales peuvent correspondre soit à la structure (XXII) (migration du groupe *t*.butyle) soit à la structure (XXIII) (migration du groupe méthylthio) :

S || —|—C—SMe (XVI) $\xrightarrow{(I)}$ [S⁻ C SMe / CH_2^+]

→ S=C(MeS)—CH_2—|— $\xrightarrow{(I)}$ MeS, MeS >C=C< H (XXII)

ou

→ S=C(—|—)—CH_2SMe $\xrightarrow{(I)}$ MeS >C=C< SMe, H Z (XXIII)

Rdt ≃ 70 % avec un excès d'ylure.

La synthèse directe du composé (XXIII) nous a permis de vérifier que seul ce produit était obtenu par action de l'ylure (I) sur le dithioester (XVI) :

$$t.\text{Bu}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\text{Me} \xrightarrow[(2)\ \text{MeSNa, MeOH}]{(1)\ Br_2\ (^6)} t.\text{Bu}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{SMe} \xrightarrow[(2)\ \Delta\ (-\text{MeSH})]{(1)\ \text{MeSH, HCl}} (\text{XXIII})$$

(XXIII) RMN : $\delta = 1,13.10^{-6}$ (t.Bu); $2,18.10^{-6}$ et $2,28.10^{-6}$ (MeS); $6,26.10^{-6}$ (H).

L'application des règles de C. Pascual et coll. [7] nous conduit à lui attribuer la structure Z (δ_H calculé E : $5,75.10^{-6}$, Z $5,98.10^{-6}$).

Le trithiocarbonate de méthyle (XVII) donne également par action de l'ylure (I) une réaction avec réarrangement qui fournit le composé (XXIV) et qui confirme la possibilité de migration du groupe méthylthio :

$$\underset{(\text{XVII})}{\text{MeS}-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-\text{SMe}} \xrightarrow{(I)} \left[\begin{matrix}\text{MeS} & & \text{SMe}\\ & C & \\ \overset{-}{S} & & \overset{+}{C}H_2\end{matrix}\right] \xrightarrow{(I)} \underset{(\text{XXIV})}{(\text{MeS})_2C=C(H)(\text{SMe})}$$

(XXIV) RMN : $\delta = 2,23.10^{-6}$, $2,29.10^{-6}$, $2,31.10^{-6}$ (Me); $6,48.10^{-6}$ (H).
Rdt $\simeq$ 80 % (excès d'ylure).

Par contre le dithiobenzoate de méthyle (XVIII), dans les mêmes conditions, ne donne pas cette réaction avec réarrangement mais fournit par action de l'ylure (I), l'éthylénique (XXVI) provenant sans doute d'une décomposition du thiiranne non isolé (XXV) :

$$\underset{(\text{XVIII})}{C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-\text{SMe}} \xrightarrow{(I)} \underset{(\text{XXV})}{\left[\begin{matrix}C_6H_5 & & \text{SMe}\\ & C & \\ S & \triangle & \end{matrix}\right]} \xrightarrow{\Delta} \underset{\substack{(\text{XXVI})\\(\text{Rdt } 30\ \%)}}{(C_6H_5)(\text{MeS})C=CH_2}$$

(XXVI) RMN : $\delta = 2,21.10^{-6}$ (MeS); $4,93$ et $5,38.10^{-6}$ (CH_2).

N. B. Les composés décrits dans ce Mémoire ont tous été caractérisés par leur analyse élémentaire et leur spectre de RMN, ces spectres sont en accord avec les formules proposées (position, intensité et multiplicité des signaux) et nous n'avons indiqué dans ce texte que les signaux les plus caractéristiques.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.
(2) D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3959.
(3) J. M. Beiner et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 642.
(4) D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3327.
(5) R. Mayer, S. Scheithauer et D. Kunz, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1393.
(6) G. A. Hill et E. L. Kropa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2509.
(7) C. Pascual, J. Meier et W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.

Département de Chimie,
U. E. R. de Sciences,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée vis-à-vis d'une cétone α-éthylénique de divers organolithiens, organomagnésiens et cuprates correspondants.* Note (*) de Mmes **Colette Jallabert** et **Annick Spassky**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les cuprates lithiques ou magnésiens 2 RM + CuI (M = Li ou MgX) dont le groupement organique R possède au moins un hydrogène en β, ne présentent aucun pouvoir réducteur vis-à-vis de la méthyl-4 cyclohexénone **1**.

Il est maintenant bien établi que les cuprates lithiques ou magnésiens $(R_2Cu^-) M^+$ sont des réactifs beaucoup plus sélectifs que les organomagnésiens correspondants. Ils présentent en effet, vis-à-vis du carbonyle, une réactivité très atténuée. Ils sont de ce fait des réactifs de choix non seulement pour réaliser dans les conditions optimales les additions 1-4 sur des cétones ou esters α, β-éthyléniques [([1]) à ([6])], mais également pour transformer les chlorures d'acide en cétones [([7]), ([8]), ([9])].

Ce sont de plus des réactifs peu ou pas énolisants : c'est ainsi que la synthèse stéréospécifique de cétones thermodynamiquement les moins stables à partir des chlorures d'acides correspondants est possible ([10]).

Nous nous sommes proposé de déterminer les limites de cette sélectivité et d'examiner en particulier si les cuprates dont le groupement organique R comprend au moins un hydrogène en β, possèdent, comme les réactifs de Grignard correspondants, des propriétés réductrices.

Pour ce faire, nous avons opposé à la méthyl-4 cyclohexénone **1** :

— d'une part, les réactifs organomagnésiens RMgX et organolithiens RLi tels que R = éthyle, isopropyle et tertiobutyle;

— d'autre part, les cuprates lithiques et magnésiens correspondants.

H OH
O
1-2
1)réduction
2) H_2O
1-4
O
+ RM
1
1)addition
2) H_2O
1-2
1-4
R OH
O
O
+
R
R

Le choix de la cétone **1** est motivé par le fait qu'elle permet non seulement de connaître les proportions d'addition et de réduction en 1-2 et en 1-4 mais encore de déterminer la stéréosélectivité de l'addition 1-4.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Action de RMgX, RLi, $(R_2Cu)^-MgX^+$ *et* $(R_2Cu)^-Li^+$ *sur la méthyl*-4 *cyclohexénone* [(*), (**)]

Réactif [13]	Alcools de réduction 1-2	Alcools d'addition 1-2	Cétones d'addition 1-4: % relatif dans le mélange	Cétones d'addition 1-4: % cétone *trans* [12]
C_2H_5Li	0	100	0	0
C_2H_5MgBr	20	45	35	65
$(C_2H_5)_2CuMgBr$	0	0	100	72
$(C_2H_5)_2CuLi$	0	0	100	98
$(CH_3)_2CHLi$	3	67	30	60
$(CH_3)_2CHMgCl$	25	30	45	70
$[(CH_3)_2CH]_2CuMgCl$	0	0	100	85
$[(CH_3)_2CH]_2CuLi$	0	0	100	98
$(CH_3)_3CLi$	3	57	40	70
$(CH_3)_3CMgCl$	8	37	55	85
$[(CH_3)_3C]_2CuMgCl$	traces	10	90	97

(*) Nous n'avons pas observé de réduction 1-4 sur ce modèle.

(**) Les conditions expérimentales sont : excès de réactif de concentration environ 0,3 M, 2 moles pour 1 mole de cétone. Nous précisons ce point car il est connu que ces facteurs sont susceptibles, tout au moins dans le cas des réactifs de Grignard, de modifier les vitesses relatives des différentes réactions compétitives [11].

Si nous comparons les modes d'action des organolithiens, des organomagnésiens et des cuprates correspondants, on observe que :

a. les organolithiens ont vis-à-vis de **1**, un pouvoir réducteur nul ou négligeable (3 %). Leur processus d'addition sur cette cétone varie avec la nature de R : si R = éthyle, l'addition s'effectue uniquement en 1-2 et si R = isopropyle ou tertiobutyle, l'addition 1-2 et l'addition 1-4 se manifestent simultanément;

b. dans le cas des organomagnésiens, les trois réactions, réduction 1-2, addition 1-2 et addition 1-4 ont lieu compétitivement;

c. les cuprates lithiques et magnésiens n'ont pas de pouvoir réducteur vis-à-vis de **1**. Ils s'additionnent en 1-4, totalement (100 %) dans le cas où R = éthyle ou isopropyle et très majoritairement (90 %) dans le cas où R = tertiobutyle.

D'autre part, on constate que la stéréosélectivité de l'addition 1-4 dépend de l'organométallique mis en jeu; elle est moindre avec l'organolithien et maximale avec les cuprates, l'organomagnésien conduisant à des résultats intermédiaires; de plus les cuprates lithiques sont plus stéréosélectifs que les cuprates magnésiens.

En conclusion, cette étude montre qu'à la grande sélectivité de réaction des cuprates lithiques ou magnésiens, s'ajoute une nouvelle propriété, celle de ne pas être des agents réducteurs. Si cette observation est générale, ce que nous nous proposons de vérifier, l'intérêt de ces réactifs en synthèse organique est d'autant plus grand.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128.
(2) H. O. House et W. J. Fischer, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.
(3) E. J. Corey et J. A. Katzenellenbogen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1851.
(4) J. B. Sidall, M. Biscup et J. H. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1853.
(5) J. Klein et R. M. Turbil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6186.
(6) N. T. Luong Thi et H. Rivière, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 776.
(7) O. P. Vig, J. C. Kapur et S. D. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, 45, 1968, p. 734.
(8) C. Jallabert, N. T. Luong Thi et H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 797.
(9) G. H. Posner et C. E. Whitten, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4647.
(10) N. T. Luong Thi, H. Rivière, J. P. Bégué et C. Forestier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2113.
(11) G. Chauvière, B. Tchoubar et Z. Welwart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1428 et références citées.
(12) Dosé selon H. Rivière et J. Tostain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 568.
(13) Le solvant utilisé est l'éther dans le cas des organomagnésiens et des cuprates magnésiens, un mélange éther + pentane dans le cas des organolithiens et des cuprates correspondants.

Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation régiospécifique de décalones* cis *et* trans. Note (*) de Mlle **Jacqueline Ficini**, **Jean d'Angelo** et **Gilbert Revial**, présentée par M. Henri Normant.

Les acyl-1 décalones *cis* et *trans* obtenues à partir des produits d'addition de la Δ^{1-9}-octalone-2 et des ynamines sont alcoylées régiospécifiquement en 1.

Lors de la réaction de Michaël entre l'acyldécalone *cis* et la méthylvinylcétone, c'est le carbonyle du groupe acyle directeur qui intervient lors de l'étape d'annélation par aldolisation interne, pour conduire à un cétol spirannique.

La réaction du N, N-diéthylaminopropyne avec la Δ^{1-9}-octalone-2 est une voie d'accès simple et originale à la mono-énamine **1** de l'acyl-octalone-**2** qui, par réduction catalytique ou chimique permet d'atteindre les acyl-décalones *cis* **3** ou *trans* **4** (1) :

Me–CH=C(NEt2) **1**; H2/PtO2 THF → **5**; H2/PtO2 EtOH 95 → **3**; 1) Li/NH3 2) EtOH 95 → **4**; **2**; **6** H2/PtO2 THF → **7**

Ces substrats devaient être de bons modèles pour une étude du rôle que pouvait jouer un groupe acyle dans l'orientation de réactions d'alcoylation et d'annélation des cétones cycliques.

Avant de consigner les résultats obtenus en ce qui concerne les acyl-décalones *cis* et *trans*, il est intéressant de remarquer que l'hydrogénation catalytique de l'énamine **1**, dans certaines conditions opératoires, est déjà une solution au problème de l'alcoylation régiospécifique des décalones. En effet, l'hydrogénation de **1** (PtO_2, pression atmosphérique) réalisée dans un solvant anhydre, comme le THF, est accompagnée, non pas d'une

hydrolyse de l'énamine comme c'est le cas avec l'éthanol à 95 % [1], mais d'une hydrogénolyse de cette fonction et engendre stéréospécifiquement la propyl-1 décalone-2 *cis* **5** : [Rdt 65 %; $\acute{E}_{0,05}$ 84°C; infrarouge (film) : 1710 cm^{-1}; spectre de masse : $M^{+} = 194$; 2.4-DNPH; F 183°C]. Cette propyldécalone *cis* est exempte de son isomère *trans* **7**, alors que, dans les mêmes conditions opératoires, l'hydrogénation de la propyloctalone **6**, préparée selon [5] nous a conduit au seul isomère *trans* **7** [2.4-DNPH; F 138°C] [4]. On dispose ainsi d'une voie d'accès simple à l'α-propyldécalone *cis* et d'une façon générale, en variant la nature de l'ynamine utilisée pour préparer **1**, à des *cis*-décalones substituées en **1** par un groupe alcoyle.

C'est en cette même position qu'est placée la fonction acyle servant de groupe directeur au cours de l'alcoylation des décalones *cis* et *trans* **3** et **4**. Ce groupe directeur devait permettre d'alcoyler régiospécifiquement les décalones isomères par une chaîne susceptible de porter cette fois un groupe fonctionnel; et son rôle étant joué, il devait pouvoir être éliminé. On pouvait penser néanmoins que la participation du groupe acyle soit faible dans le cas de l'isomère *trans* dont le taux d'énolisation (estimé par ultraviolet) est pratiquement nul, alors qu'il est de 30 % pour l'isomère *cis*. Nos résultats expérimentaux mettent en effet en relief la différence de comportement des isomères *cis* et *trans*.

L'alcoylation, par le dichloro-1.3 butène-2, de l'énolate de l'acyl-*cis*-décalone **3**, formé à la température ordinaire par action de l'hydrure de sodium dans le toluène, conduit après chauffage (30 h, reflux) à la dicétone **8**: [$\acute{E}_{0,2}$ 140-145°C; Rdt 55 %]. Cette dicétone est coupée en milieu basique pour donner, avec un rendement quantitatif, un mélange de décalone **9** : [$\acute{E}_{0,02}$ 120°C; infrarouge (film) : 1710 cm^{-1}] et de cétoacide **10** : [$\acute{E}_{0,05}$ 170°C (rapport **9**/**10** : 2/3).

Le traitement par l'acide sulfurique concentré à 0°C de **9** conduit à la cétone tricyclique **11**, dont la stéréochimie est, dans notre cas, bien déter-

minée ([5]) : [2.4-DNPH; F 160°C; infrarouge (film) : 1670, 1615 cm^{-1}; RMN (« Varian » T 60, CCl_4, référence interne TMS) 5,7.10^{-6} s (1 H)] tandis que le cétoacide **12** [F 157°C; infrarouge (nujol) : 1710, 1650, 1635 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 242 nm; ε 11; 000 spectre de masse : $M^+ = 278$] est engendré lorsque ce même traitement est appliqué à **10**.

L'acyldécalone *trans* **4** ne réagit sur l'hydrure de sodium que vers 30°C. L'alcoylation par le dichlorobutène ou le chlorure de benzyle de l'énolate de **4** ne s'effectue bien qu'en présence de HMPT. C'est ainsi qu'après chauffage (100°C, 18 h) l'énolate de **4** est alcoylé par le chlorure de benzyle exclusivement à l'oxygène, pour donner l'éther d'énol **13** : [Rdt 80 %; F 90°C; infrarouge (nujol) : 1715, 1670 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 230 nm; ε 1150; RMN (CCl_4) : 7,2.10^{-6} massif (5 H), 4,7.10^{-6} massif, 4,65.10^{-6} s (3 H); spectre de masse : $M^+ = 298$] qui est hydrolysé par une solution 4 N de H_2SO_4 (3 h à reflux) en cétoacide **14** identique au cétoacide issu de la scission de **4** ([1]).

L'alcoylation de **3** par la méthylvinylcétone dans les conditions de la réaction de Michaël (quantités catalytiques de MeO^- dans MeOH) conduit au cétol spirannique **15** : [Rdt 50 %; F 224°C; infrarouge (nujol) : 3340, 1715 cm^{-1}; spectre de masse : $M^+ = 278$] qui se déshydrate en présence d'acide paratoluène-sulfonique dans le benzène, en cétone spirannique **16** : [F 124°C; infrarouge ($CHCl_3$) : 1705, 1660, 1640 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 243 nm; ε 9 500; spectre de masse : $M^+ = 260$].

Traitées à reflux par une solution de potasse N, la cétol **15** et la cétone **16** engendrent après acidification le cétoacide **12** identique à celui qui est obtenu précédemment à partir du dichlorobutène.

La réaction de Michaël avec l'acyldécalone *trans* est plus délicate, car le méthylate de sodium utilisé en quantité même catalytique, coupe le

système β-dicétonique. L'emploi d'un équivalent d'hydrure de sodium dans le benzène permet de former à 30°C l'énolate de **4** qui réagit avec la méthylvinylcétone (employée sous forme d'iodométhylate de la base de Mannich correspondante) pour conduire, avec un rendement faible et irrégulier (2 à 15 %) à la tricétone **17** : [F 117°C; infrarouge (nujol) : 1710 cm^{-1}; RMN (CCl_3).2,05.10^{-6} s, 1,05.10^{-6} t; spectre de masse : $M^+ = 278$].

Le groupe acyle a donc permis d'alcoyler régiospécifiquement les acyl-*cis*-décalones lors de la réaction de Michaël avec la méthylvinylcétone, mais c'est le carbonyle du groupe directeur plutôt que celui porté par le cycle qui intervient lors de l'étape d'annélation par aldolisation interne.

(*) Séance du 29 janvier 1973.

(1) J. Ficini et J. d'Angelo, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 803.

(2) R. L. Augustine, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1853; R. L. Augustine, D. C. Migliorini, R. E. Foscante, C. S. Sodano, M. J. Sisbarro. *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1075.

(3) G. Stork et G. Birnbaum, *Tetr. Lett.*, 1961, p. 313.

(4) Si l'hydrogénation de l'α-propyloctalone est effectuée en milieu acide [ce qui favorise la formation de l'isomère *cis* dans le cas de l'octalone (2)] les deux isomères **5** et **7** se forment dans le rapport **5/7** : 2/1.

(5) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207; H. Christol, Y. Pietrasanta et J. L. Vernet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1477.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coupure oxydante d'amines tertiaires. Nouvelles réactions avec formation de nitriles et d'acides carboxyliques.* Note (*) de MM. **Pierre Courtot** et **Jean-Yves Le Gall**, présentée par M. Henri Normant.

Les solutions de nitrate de trilaurylamine en solvant apolaire subissent une dégradation notable à des températures supérieures à 50°C en présence de nitrites. Les produits issus de cette dégradation ont été identifiés et dosés. Leur formation a pu être interprétée en termes de nouvelles réactions de nitration et de nitrosation d'amines tertiaires, avec formation d'énamine intermédiaire.

Le nitrate de trilaurylamine $(C_{12}H_{25})_3\overset{+}{N}H\overset{-}{NO_3}$ **1**, en solution dans le dodécane, est utilisé pour extraire le plutonium IV des solutions nitriques de combustibles irradiés [1]. Cette amine tertiaire à longue chaîne subit une dégradation partielle lors des cycles d'extraction [2], dont le principal réactif responsable a été mis en évidence : il s'agit de l'ion NO^+ qui provient des nitrites ajoutés au milieu ou qui peut se former dans les conditions de l'extraction (dégradation nitreuse-nitrique).

L'identification de certains produits de la dégradation avait été abordée antérieurement [2] et ces essais ont été repris dans notre laboratoire. Il se forme les composés suivants : aldéhyde laurique $C_{11}H_{23}CHO$ **2**; undécanonitrile $C_{10}H_{21}CN$ **3**; décanonitrile $C_9H_{19}CN$ **4**; acide laurique $C_{11}H_{23}COOH$ **5**; acide undécanoïque $C_{10}H_{21}COOH$ **6**; acide décanoïque $C_9H_{19}COOH$ **7**; nitrosodilaurylamine $(C_{12}H_{25})_2N{-}NO$ **8**; dilaurylamine $(C_{12}H_{25})_2NH$ **9**; dilaurylformamide $(C_{12}H_{25})_2NCHO$ **10**.

Il s'agit d'une réaction complexe dont nous avons décomposé l'étude en plusieurs étapes.

Dans une première série d'essais, l'amine tertiaire en solution dans l'heptane à 60°C, est placée en présence d'une phase nitrique aqueuse 2 M dans laquelle on ajoute du nitrite de sodium (0,01 à 0,1 M). La dégradation de l'amine est totale en quelques jours.

L'étude quantitative [3] des produits de dégradation a été effectuée et nous avons dégagé deux facteurs importants : la durée de la dégradation et la concentration initiale en amine.

Concernant le premier facteur, nous avons observé que l'acide laurique **5** ne se forme pas directement mais à partir de l'aldéhyde correspondant en C_{12} **2**. Ceci ne paraît pas être le cas de l'acide undécanoïque **6** dont l'aldéhyde en C_{11} n'a pas été mis en évidence, ni de l'acide décanoïque **7**.

L'influence de la concentration en amine sur la distribution des produits de dégradation apparaît sur le tableau I. On y remarque que l'acide en C_{11} **6** se forme en plus grande quantité pour des concentrations initiales voisines de 0,2 M. La proportion d'acide en C_{12} **5** est pratiquement constante.

TABLEAU I

Influence de la concentration initiale en amine tertiaire sur la répartition des produits de la réaction

Concentration initiale en amine	0,05 M	0,2 M	0,5 M
Nitrile en C_{11} **3**	7	14	11
Acide en C_{12} **5**	37	35	37
Acide en C_{11} **6**	30	67	36
Nitrosodilaurylamine **8**	92	82	81
Dilaurylamine **9**	5	–	11

La somme **3**+ **5**+ **6** est à comparer à 100 %, ainsi que la somme **8**+ **9**.

Bien que la nitrosation des amines tertiaires ait été longtemps considérée comme impossible (*cf.* le test utilisé pour distinguer les classes d'amine), des études récentes de Smith et Loeppky ([4]) ont montré que l'acide nitreux est capable d'attaquer et de couper des amines tertiaires. Ces auteurs proposent un mécanisme impliquant, après l'attaque de l'ion nitrosonium, une élimination d'acide hyponitreux pour donner un ion immonium **13**. Ce dernier s'hydrolyse ensuite en aldéhyde et en amine secondaire qui est à son tour nitrosée.

$$R_2NCH_2CH_2R' \xrightarrow{HNO_2} R_2\overset{+}{N}(NO)-CH_2-CH_2R' \;(\mathbf{12}) \xrightarrow{-HNO} R_2\overset{+}{N}{=}CH-CH_2R' \;(\mathbf{13})$$

$$\mathbf{13} \xrightarrow{+H_2O} R'CH_2CHO + R'_2\overset{+}{N}H_2 \xrightarrow{HNO_2} R_2NNO \;(\mathbf{14})$$

Nous avons soumis la trilaurylamine aux conditions mises en œuvre par Smith et Loeppky (nitrite de sodium en milieu tampon acétique vers 90°C) : il se forme principalement de l'aldéhyde laurique **2** (30 à 50 %) et de la nitrosodilaurylamine **8**. Mais on ne trouve ici ni les nitriles en C_{10} et C_{11}, ni les acides en C_{10}, C_{11} et C_{12}, ainsi que le dilaurylformamide **10**, qui doivent donc provenir d'un autre processus.

Réalisée en milieu anhydre, et dans des conditions nouvelles (nitrite de sodium et anhydride acétique dans l'éther ou le benzène), la nitrosation de la trilaurylamine conduit à des résultats inattendus : il se forme en majorité de l'undécanonitrile **3**, de la nitrosodilaurylamine et de la dilaurylamine. La réaction est totale après 24 h à température ordinaire. L'utilisation des anhydrides trichloro- ou trifluoroacétiques (tableau II) influe surtout sur la formation de nitrile en C_{11}. Dans le benzène, avec l'anhydride trifluoracétique, le rendement en ce même nitrile undécanoïque atteint 86 %.

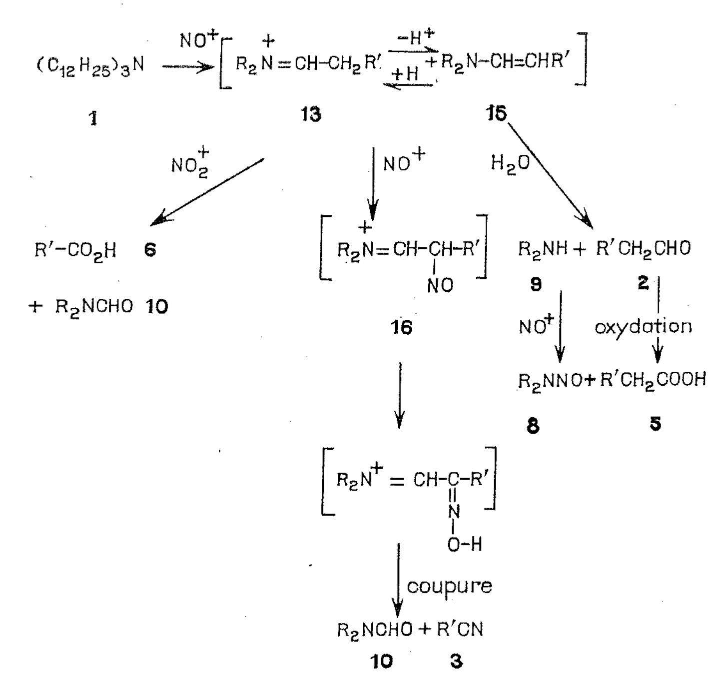
TABLEAU II

Réaction de la trilaurylamine à 25°C dans l'éther éthylique en présence de nitrite de sodium. Influence de la nature de l'anhydride

	$(CH_3CO)_2O$	$(CCl_3CO)_2O$	$(CF_3CO)_2O$
Nitrile en C_{11} **3**..................	63	93	67
Acide en C_{11} **6**..................	–	–	5
Nitrosodilaurylamine **8**...........	75	80	80
Dilaurylamine **9**.................	24 (*)	–	3
Dilaurylformamide **10**...........	–	–	–

Les sommes **3** + **6** d'une part, **8** + **9** + **10** d'autre part sont à comparer à 100 % [3].
(*) On dose simultanément le dilaurylformamide et la dilaurylamine sous sa forme acétylée.

Remarquons qu'il ne se forme pratiquement pas d'acide en C_{11} et pas d'acide en C_{12} dans cette réaction. Il nous a donc fallu envisager d'autres conditions opératoires pour observer la formation de l'acide undécanoïque **6**, comme c'est le cas lors de la dégradation nitreuse-nitrique. Nous avons alors soumis la trilaurylamine à l'action du réactif acide



nitrique-acide et anhydride acétique [5] : la dégradation, totale au bout de 8 jours à température ordinaire, est probablement initiée par l'ion nitrosonium. La réaction est inhibée par l'urée, alors qu'elle est totale en présence d'acide sulfurique : dans ce dernier cas, il se forme 69 % de

nitrile en C_{11} et 94 % d'acide en C_{11}. Ce dernier doit provenir de l'action de l'ion nitronium NO_2^+ sur l'un des intermédiaires réactionnels, tels que l'énamine **15** ou l'ion immonium **13**.

Le schéma précédent, sans expliquer l'ensemble des résultats obtenus, est une première tentative d'interprétation. Il met en évidence le rôle clé de l'énamine (protonée ou non) dans le processus de coupure. Nous avons confirmé cette hypothèse en soumettant une énamine à l'action de l'acide nitreux : il se forme effectivement une quantité appréciable de nitrile.

D'autres aspects intéressants, tels que l'inhibition de la dégradation, seront abordés dans un mémoire ultérieur.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat passé entre le C. E. A. et l'Université de Bretagne occidentale.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) A. Bathellier, G. Koehly, J. J. Perez et A. Chesne, Rapport C. E. A., R 2594, 1964.

(2) (*a*) R. Bourat, Rapport Rhône-Poulenc au C. E. A. du 3 juillet 1969; (*b*) J. J. Perez, Rapport C. E. A., R 2860, 1965.

(3) Le calcul des rendements est effectué en supposant qu'une mole d'amine tertiaire donne théoriquement une mole d'amine secondaire et une mole de produit de coupure (rendement théorique 200 %).

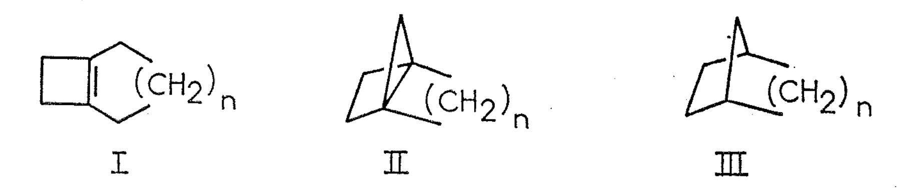
(4) P. A. S. Smith et R. N. Loeppky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1147.

(5) F. G. Bordwell et E. W. Garbisch Jr, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1765 et références citées.

Université de Bretagne occidentale,
Laboratoire de Chimie organique,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition de la tosylhydrazone de la spiro (11.2) tétradécanone-2*. Note (*) de MM. **Joseph Casanova** et **Bernard Waegell**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cadre de notre travail sur la relation entre la réactivité et la structure des systèmes bicycliques et des cycles moyens, nous avons abordé la synthèse d'une série de composés du type I ($n \geq 6$) par décomposition des tosylhydrazones de spirocyclanones. Ce travail doit nous permettre d'accéder aux composés de type II [1] dont nous projetons d'étudier la transformation en dérivés du type III [2] ainsi que la réactivité en fonction de la taille du cycle.



Nous rapportons ici nos résultats en ce qui concerne la préparation et la décomposition de **1** *b*. Nous avons préparé la cétone spirannique **1** *a* à partir de la cyclododécanone. Par condensation du formiate d'éthyle sur cette cétone, on obtient l'hydroxyméthylènecyclododécanone qui est transformée en méthylènecyclododécanone par action de l'aldéhyde formique en présence de carbonate de potassium [3]. L'addition du réactif de Simmons-Smith sur cette cétone éthylénique conduit à la cétone spirannique désirée **1** *a*. (Rdt 40 % à partir de la cyclododécanone).

Dans une première étape nous avons décomposé la tosylhydrazone **1** *b* de la cétone **1** *a* en présence d'une base (MeONa), dans un solvant aprotique (diglyme), à 140° (Rdt. 50 %) (*fig.* 1).

Contrairement aux exemples cités dans la littérature on n'obtient pas un produit unique [4] bien que le composé **2** soit le produit majeur. On obtient aussi 25 % de **3** résultant d'une insertion 1,2 et 5 % d'un produit saturé spirannique **4**. On observe également parmi les produits de décomposition le composé **5** qui provient de l'isomérisation thermique de **2** (4,5).

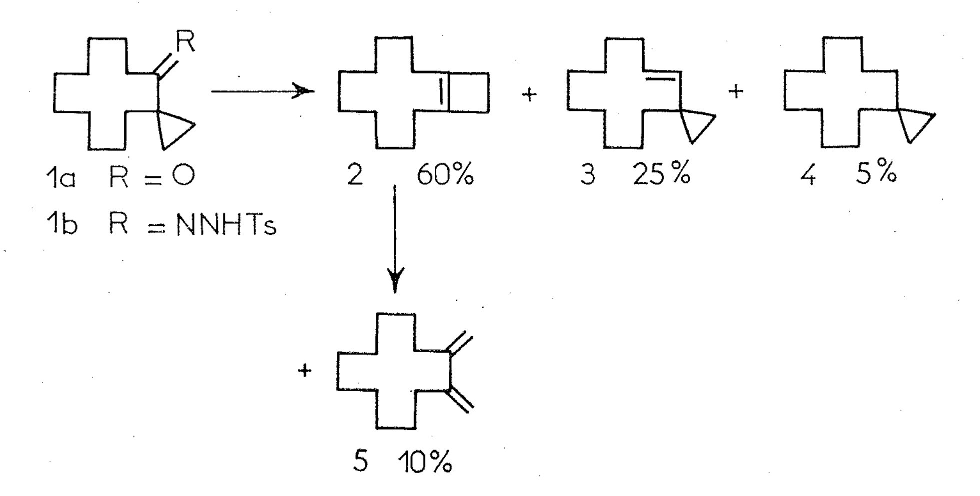
Nous avons identifié les composés **1** à **5** par leurs données spectrales et par une synthèse univoque quand cela était nécessaire.

— Lorsqu'on hydrogène le composé **2** en présence de PtO_2 on obtient le dérivé saturé correspondant. Sur le spectre de RMN de ce dernier on observe la disparition des signaux des protons allyliques à $\delta = 1{,}9\text{-}2{,}2.10^{-6}$.

— La décomposition de **1** *b* par le butyllithium — réactif réputé pour ne conduire qu'à des oléfines à l'exclusion de tout produit d'insertion

transannulaire ([6]) — conduit exclusivement à **3** avec un rendement de 50 %. Ce dernier résultat, qui nous permet d'identifier **3** avec certitude, présente également un intérêt synthétique non négligeable. En effet, la préparation d'oléfines α-cyclopropaniques ne peut être réalisée par des réactions mettant en jeu un carbocation (par exemple déshydratation), ces dernières conduisant à des oléfines transposées ([7]).

— Le composé **4** a été préparé par réaction de Simmons-Smith sur le méthylènecyclododécane et le composé **5** par réaction de Wittig sur la méthylènecyclododécanone.



Si on compare la décomposition de **1** *b* dans un solvant aprotique (diglyme) avec la décomposition dans les mêmes conditions de la tosylhydrazone de la cyclododécanone [([8]), ([9])], on constate que l'introduction d'un cyclopropane en α de la fonction tosylhydrazone modifie considérablement le déroulement de la réaction. En effet, dans ce dernier cas, on obtient la cyclododécylazine comme produit majeur (60 %) à côté d'un mélange de cyclododécène *cis* et *trans* (40 %) [([8]), ([9])]. Il y a donc compétition entre une réaction intramoléculaire (avec formation d'oléfine) et une réaction intermoléculaire (avec formation d'azine), cette dernière étant fonction de la taille du cycle ([10]). Par contre lors de la décomposition de **1** *b* par MeONa en milieu aprotique, nous n'observons pas la formation de l'azine correspondante, ce qui montre que la réaction intramoléculaire se fait exclusivement (les concentrations en produit et en méthylate sont les mêmes dans les deux cas). On constate donc, lors de la décomposition de tosylhydrazones dans la série des cycles à douze carbones, que :

— Si le cycle n'est pas substitué, une réaction intermoléculaire se fait concurrement — et préférentiellement — à une réaction intramoléculaire d'insertion 1,2 (élimination [([8]), ([9])].

— Si le cycle est substitué en α par un méthyle, la réaction intramoléculaire d'élimination devient prédominante ([8]).

— Enfin, si le cycle est substitué par un cyclopropane spirannique, la réaction intermoléculaire est nulle, le réarrangement du squelette est le principal phénomène observé, malgré les tensions introduites lors de la formation du cyclobutène. On n'observe toujours pas de réaction trannulaire dans le cycle à douze carbones.

Nous étudions actuellement le comportement de ces cétones spiranniques en fonction de la taille du cycle, ainsi que l'addition de carbènes au composé **2**.

Caractéristiques physiques des produits décrits. — Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 257; les spectres de RMN sur un appareil « Varian » A 60 (les déplacements chimiques sont donnés en δ par rapport au TMS pris comme référence interne) et les spectres de masse sur un spectromètre « Varian Mat » 111.

1 *a* RMN 0,6 (*m*, 2 H); 1 (*m*, 2 H); 2,35 (*m*, 2 H). Infrarouge 3 080, 1680 cm^{-1}. Masse 208.

1 *b* RMN 0,55 (*m*, 2 H); 0,7 (*m*, 2 H); 2,4 (*s*, 3 H); 7,3 (*d*, 2 H); 7,9 (*d*, 2 H). Infrarouge 3 300, 3 230, 1600, 1170 et 1020 cm^{-1}. F 139°.

2 RMN 2,2 (*s*, 4 H); 1,9-2,2 (*m*, 4 H). Infrarouge 860 cm^{-1}. Masse 192.

3 RMN 1,3 (*m*, 2 H); 1,5 (*m*, 2 H); 5-5,8 (*m*, 2 H). Infrarouge 1080, 1020 et 970 cm^{-1}. Masse 192.

4 RMN 0,2 (*s*, 4 H). Infrarouge 3 070 et 1 010 cm^{-1}. Masse 194.

5 RMN 2,3 (*m*, 4 H); 5 (*m*, 4 H). Infrarouge 3 090, 1 595 et 895 cm^{-1}. Masse 192.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) D. Ginsburg, *Accounts of chemical Research*, 5, 1972, p. 249.
(2) P. G. Gassman, A. Topp et J. W. Keller, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1093; K. B. Wiberg et G. J. Burgmater, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7396 et 7402.
(3) A. J. Manson et D. Wood, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3434.
(4) W. Kirmse et H. K. Pook, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 594.
(5) K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier et P. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1971, p. 246.
(6) R. H. Shapiro et J. H. Duncan, *Organic Syntheses*, 51, 1972, p. 66.
(7) *Molecular Rearrangement* édité par P. de Mayo, Interscience, 1963, chap. 4, p. 233; K. B. Wiberg, B. A. Andes et A. J. Ashe, *Carbonium Ions*, édité par G. A. Olah et P. V. R. Schleyer, Wiley-Interscience, 3, 1972, p. 1295.
(8) J. Casanova et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1289.
(9) A. P. Krapcho et J. Diamanti, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 847.
(10) L. Friedman et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3159.

Laboratoire de stéréochimie,
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
Centre de Saint-Charles,
Place Victor-Hugo,
13003 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse, configuration et conformation de ferrocénocyclohexénols β-substitués.* Note (*) de MM. **Bernard Gautheron** et **Roland Broussier**, présentée par M. Henri Normant.

Les formes racémiques des ferrocénocyclohexénones β-substituées **2** et **3** (R = CH_3 ou C_6H_5) ont pu être séparées par chromatographie systématique.
L'analyse critique des données RMN et infrarouge des couples d'alcools qui en dérivent permet de définir les configurations et les conformations des divers alcools.

Il a été indiqué précédemment [(1), (2), (3)] que la cyclisation des acides γ-ferrocénylbutyriques β-substitués $FcCH_2CH(R)CH_2CO_2H$ **1** (R, *a* = CH_3; R, *b* = C_6H_5) par un groupe méthyle ou phényle ne semblait conduire qu'à une seule cétone homocondensée de structure **2**. Pour accéder aux cétones isomères **3** nous avons utilisé la possibilité d'épimérisation des composés du type **2** sous l'action du chlorure d'aluminium dans le nitrométhane (4). Or, si l'on soumet à l'agent d'épimérisation le brut de cyclisation des acides **1** et tente une séparation des produits en CCM par les agents d'élution déjà utilisés [(2), (3)], on ne décèle toujours qu'une seule tache. Nous en avons conclu que les éluants utilisés n'étaient pas adaptés à la séparation des deux cétones et que le produit isolé primitivement lors de la cyclisation était sans doute lui-même un mélange.

2 3 4 5 6 7 8 9

Une recherche systématique nous a permis de retenir, comme éluant apte à séparer les cétones **2** et **3**, le mélange benzène-acétate d'éthyle (100/5).

En utilisant cet éluant et plusieurs chromatographies successives sur colonne, on isole, à partir du produit brut de cyclisation des acides **1**, respectivement 65 % de cétone **2** et 35 % de cétone **3** pour $R = CH_3$, 95 % de cétone **2** et 5 % de cétone **3** pour $R = C_6H_5$.

La configuration *exo* du substituant de **3** a été déterminée par identification du carbure **8** qui en dérive à un échantillon du même carbure obtenu par réduction de la cétone α-substituée **9** de configuration *exo* connue ([5]).

Nous avons isolé les composés suivants :

Ferrocéno-2,3 méthyl-5 (exo) cyclohexène-2 one-1 (**3** *a*), ($C_{15}H_{16}OFe$), F 80° ([6]) (pentane); ferrocéno-2,3 phényl-5 (exo) cyclohexène-2 one-1 (**3** *b*), ($C_{20}H_{18}OFe$), F 127°, (éther-hexane); ferrocéno-1,2 méthyl-4 (exo) cyclohexène-1 (**8** *a*), ($C_{15}H_{18}Fe$), (huile); ferrocéno-1,2 phényl-4 (exo) cyclohexène-1 (**8** *b*), ($C_{20}H_{20}Fe$), F 52° (pentane).

Si l'on compare les spectres RMN ($CDCl_3$) des cétones **2** et **3**, on constate que les protons du cycle non substitué, ainsi que ceux du substituant, sont toujours plus blindés pour l'isomère *endo* que pour l'isomère *exo*. On remarque surtout que les protons du noyau cyclopentadiényle substitué résonnent selon deux massifs d'intensité un et deux protons pour les dérivés *exo* et selon trois massifs d'intensité un proton pour les dérivés *endo*.

La réduction des cétones **2** et **3** par $AlLiH_4$ conduit respectivement à un mélange des alcools **4** + **5** et **6** + **7**. Ces mélanges sont séparés par chromatographie sur colonne de kieselgel ou par CCM préparative (éluant : pentane/éther, 5/2). Les cétones **2** donnent un excès de l'alcool *endo*; les cétones **3** donnent préférentiellement l'alcool *exo* :

Ferrocéno-2,3 méthyl-5 (endo) cyclohexène-2 ol-1 (endo), **4** *a*, ($C_{15}H_{18}OFe$), F 72° (pentane); isomère *exo* **5** *a*, F 116° (hexane); ferrocéno-2,3 phényl-5 (endo) cyclohexène-2 ol-1 (endo), **4** *b*, ($C_{20}H_{20}OFe$), F 108° (pentane); isomère *exo* **5** *b*, F 87° (pentane); ferrocéno-2-3 méthyl-5 (exo) cyclohexène-2 ol-1 (endo), **6** *a*, ($C_{15}H_{18}OFe$), F 55° (pentane); isomère *exo* **7** *a*, F 106° (hexane); ferrocéno-2.3 phényl-5 (exo) cyclohexène-2 ol-1 (endo), **6** *b*, ($C_{20}H_{20}OFe$), F 132° (pentane); isomère *exo* **7** *b*, F 112° (pentane).

La configuration des alcools *exo* a été déterminée par différentes voies qui sont concordantes : R_f chromatographiques les plus faibles, fréquence de vibration infrarouge de l'hydroxyle la plus grande, spectres de masse et RMN caractéristiques.

Les spectres de masse montrent en particulier que le site *exo* qui favorise l'élimination indépendante du OH entraîne une intensité relative notable pour le pic M-18. Le site *endo*, par contre, permet seul un lien entre l'atome de fer et l'hydroxyle et les fragments qui regroupent cette association sont particulièrement importants pour les alcools correspondants.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire permet de confirmer la configuration relative des alcools en considérant la valeur du glissement chimique des protons du cycle non substitué. Ce glissement chimique subit en effet l'influence de l'anisotropie du groupe hydroxyle et doit dépendre du site de ce groupement. Dans tous les cas, le glissement chimique est plus important pour les alcools *endo*, mais n'a pas la même valeur pour deux épimères tels que **4** et **6** ou **5** et **7**. Cette différence peut s'interpréter raisonnablement en proposant pour chacun des alcools une conformation privilégiée et en admettant que le déblindage des protons H' du cyclopentadiényle non substitué sera d'autant plus important que l'hydroxyle sera proche de lui.

Pour ce qui concerne les caractéristiques infrarouges, la fréquence de vibration ν_{OH} sera d'autant plus faible que l'hydroxyle sera proche de l'atome de fer.

TABLEAU

Produit	**4** *a*	**4** *b*	**5** *a*	**5** *b*	**6** *a*	**6** *b*	**7** *a*	**7** *b*
ν_{OH} (CCl_4)............	3 567	3 565	3 621	3 622	3 554	3 550	3 605	3 605
$H'.10^6$ ($CDCl_3$).......	4,12	4,20	3,97	4,06	4,18	4,28	4,00	4,12

L'analyse critique des données RMN et infrarouge rassemblées dans le tableau ci-dessus permet de proposer les conformations suivantes pour les alcools **4** à **7** :

HO R Fe 4
HO R Fe 5
HO R Fe 6
HO R Fe 7

Ces conformations placent toujours le substituant carboné en position équatoriale, le groupement hydroxyle apparaît alors soit pseudo-équatorial, soit pseudo-axial. Ces deux dernières possibilités expliquent les différences observées aussi bien en RMN qu'en infrarouge pour deux représentants d'une même famille tels que **4** et **6** par exemple.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) H. Falk et K. Schlögl, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
(2) J. Tirouflet, R. Dabard et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1315.
(3) B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3370.
(4) D. W. Slocum, S. P. Tucker et T. R. Engelmann, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 621.
(5) B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3636.
(6) Pour l'isomère *endo* **2** *a* [référence (3)], il faut lire : F 75° et non F 70°, comme indiqué dans le mémoire.

Laboratoire de Polarographie organique, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire en série fluorénique. Transmission d'effets électroniques dans le noyau fluorénique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Milano**, **Jean Douris** et **André Mathieu**, présentée par M. Henri Normant.

L'analyse complète des spectres de RMN de quatre dérivés du fluorène : bromo-2 et dibromo-2.7 fluorène, acétyl-2 et diacétyl-2.7 fluorène, nous a permis de préciser l'influence du substituant. La transmission de ces effets vers le cycle non substitué est mise en évidence, elle est en accord avec la réactivité des produits étudiés.

Dans une publication précédente ([1]) nous avons étudié, en premier ordre, les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés fluoréniques monosubstitués sur un des noyaux benzéniques. Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence l'influence du groupement substituant sur le déplacement chimique des hydrogènes aromatiques. Cette action, limitée en général au cycle substitué, peut être transmise vers l'autre cycle soit par le pont méthylène (composés substitués en position 1), soit plus souvent par le pont diphényle (substituants en position 2 surtout). Pour préciser ces effets, nous avons entrepris l'analyse complète des spectres de ces produits.

Dans une première étape, nous envisageons ici le cas des dérivés portant en position 2 un groupement bromo (donneur d'électrons) ou un groupement acétyle (accepteur).

1. Analyse des spectres. — Dans les deux cas, les hydrogènes aromatiques constituent un système à sept spins. Celui-ci, en l'absence de couplages intercycliques importants, peut être divisé en deux spectres indépendants correspondant à chacun des cycles benzéniques. Les protons méthyléniques situés en position 9, donnent un signal isolé, et les couplages de type benzylique entre ces hydrogènes et les aromatiques ont été éliminés par irradiation à la fréquence d'absorbtion du groupement méthylène.

Pour pouvoir identifier les deux spectres, nous avons tout d'abord étudié le spectre RMN des composés disubstitués symétriquement en position 2 et 7. Il s'agit d'un système à trois spins que nous avons analysé

selon l'approximation ABX ([2]) avant de l'affiner en ABC par itérations à l'aide du programme LAOCN 3 ([3]). Les résultats obtenus pour le dibromo-2.7 et pour le diacétyl-2.7 fluorène sont donnés dans le tableau.

Dans le spectre des composés monosubstitués, nous avons alors pu identifier les transitions correspondant au système ABC du cycle substitué. Les transitions non utilisées dans ce calcul constituent le deuxième spectre dû aux quatre protons de l'autre cycle. Ce système de type ABCD est très voisin de celui du fluorène que nous avons analysé dans une publication précédente ([4]). Ces résultats sont groupés dans le tableau.

TABLEAU

	Bromo-2 fluorène	Dibromo-2.7 fluorène	Fluorène ([4])	Diacétyl-2.7 fluorène	Acétyl-2 fluorène
δ (H_1)	$7,52_0$	$7,59_0$	$7,51_0$	$8,08_0$	$8,07_5$
δ (H_2)	–	–	$7,27_0$	–	–
δ (H_3)	$7,38_0$	$7,44_5$	$7,34_5$	$7,96_5$	$7,94_5$
δ (H_4)	$7,46_0$	$7,51_0$	$7,76_0$	$7,80_5$	$7,76_0$
δ (H_5)	$7,60_0$	$7,51_0$	$7,76_0$	$7,80_5$	$7,78_5$
δ (H_6)	$7,28_0$	$7,44_5$	$7,34_5$	$7,96_5$	$7,37_0$
δ (H_7)	$7,23_5$	–	$7,27_0$	–	$7,33_0$
δ (H_8)	$7,40_5$	$7,59_0$	$7,51_0$	$8,08_0$	$7,53_0$
δ (H_9)	$3,75_5$	$3,78_5$	$3,86_5$	$3,89_0$	$3,88_0$
J_{1-3}	$1,7_5$	$1,7_0$	$1,1_0$	$1,5_0$	$1,5_0$
J_{1-4}	$0,5_0$	$0,4_5$	$0,8_0$	$0,6_5$	$0,6_5$
J_{3-4}	$8,3_5$	$7,9_5$	$7,6_5$	$7,9_0$	$7,9_0$
J_{5-6}	$7,3_5$	$7,9_5$	$7,6_5$	$7,9_0$	$7,6_5$
J_{5-7}	$1,2_0$	–	$1,1_5$	–	$1,1_5$
J_{5-8}	$0,7_0$	$0,4_5$	$0,8_0$	$0,6_5$	$0,7_0$
J_{6-7}	$7,4_5$	–	$7,4_5$	–	$7,6_0$
J_{6-8}	$1,2_0$	$1,7_0$	$1,1_0$	$1,5_0$	$1,1_0$
J_{7-8}	$7,6_0$	–	$7,7_0$	–	$7,7_0$

2. Examen des résultats. — *a. Constantes de couplage.* — Les constantes de couplage des hydrogènes du cycle non substitué sont toutes très voisines de celles du fluorène. Par contre, les valeurs obtenues pour l'autre cycle sont nettement différentes pour les deux composés étudiés. On retrouve ici l'influence du substituant telle que l'on décrite S. Castellano et C. Sun ([5]) pour les dérivés du benzène. La constante de couplage méta J_{1-3} augmente avec l'électronégativité du substituant porté par le carbone central, il en est de même pour le couplage J_{3-4}. Nous avons pu vérifier que ces variations sont linéaires pour les trois composés étudiés. L'analyse des spectres d'autres composés fluoréniques (en cours de réalisation) nous permettra de préciser ce point.

Sur les spectres expérimentaux non irradiés, on observe dans le système ABC du noyau substitué le couplage de type parabenzylique J (H_9-H_3).

Sa valeur apparente est de 0,7 Hz pour les quatre composés envisagés. Par contre les couplages ortho et méta benzyliques J (H_9-H_1) et J (H_9-H_4), présents mais non mesurables dans le spectre du fluorène, ne sont pas visibles ici même dans le cas des dérivés disubstitués.

b. Déplacements chimiques. — Les spectres que nous avons analysés ont été enregistrés dans des conditions pratiquement identiques à partir de solutions 0,33 molaire dans le deutériochloroforme à température ambiante. L'appareil utilisé est un spectrographe « Varian HA-100 » opérant à 100 MHz en balayage de fréquence avec un développement de 2 Hz/cm. Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). Les fréquences correspondant aux pics principaux ont été relevées au moyen d'un compteur de fréquence « Varian ».

L'influence du substituant sur les hydrogènes placés en ortho est conforme aux données de la littérature [([6]), ([7])]. Ainsi le brome induit une variation de déplacement chimique très faible alors que le groupement acétyle provoque un glissement de $0,6.10^{-6}$ environ vers les champs faibles. Pour l'hydrogène situé en position méta, on remarque un déplacement de l'ordre de $0,3.10^{-6}$ vers les champs forts par rapport aux données concernant le cycle benzénique. Dans les études de K. D. Bartle et J. A. S. Smith ([6]), on observe un même effet en série phénanthrénique pour différents substituants, quelle que soit leur position sur le cycle. Cela pourrait donc être propre aux composés polycycliques.

Pour le cycle non substitué, on note un déplacement général vers les champs forts dans le cas du dérivé bromé, alors que le groupement acétyle induit un effet inverse. Dans la mesure où ces variations traduisent des modifications de charge ([8]), on retrouve ici l'influence activante ou désactivante du substituant qui s'étend donc à tout le noyau fluorénique. Dans le cas de l'acétyl-2 fluorène, on peut envisager la structure limite suivante :

En effet, le carbone 7 est un des plus désactivé, par conséquent le signal de l'hydrogène correspondant doit être le plus déplacé vers les champs faibles ($0,060.10^{-6}$). Par contre, les protons 6 et 8 sont portés par des carbones moins affectés par cet effet, leur déplacement chimique est donc moins modifié ($0,025$ et $0,020.10^{-6}$). Le faible déplacement du signal de l'hydrogène 5, par contre, ne peut s'expliquer ainsi, d'autres phénomènes,

tels que la proximité du proton 4, doivent intervenir. Dans le cas du dérivé bromé, on observe des modifications plus importantes, mais qui ne correspondent pas à une structure semblable.

Enfin si la variation de charge est proportionnelle au déplacement chimique pour des hydrogènes de même type, on peut penser que le carbone le plus réactif porte le proton ayant le plus faible déplacement. Ceci est vérifié pour le fluorène et le phénanthrène ou la position 2 est favorisée dans les réactions électrophiles. Pour nos deux composés, c'est le proton 7 qui a son signal aux champs les plus forts, ce qui correspond bien aux substitutions signalées dans la littérature [(9), (10), (11)].

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) A. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1533.
(2) H. J. Bernstein, J. A. Pople et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 65.
(3) S. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3863.
(4) J. Douris et A. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3365.
(5) S. Castellano et C. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4741.
(6) K. D. Bartle et J. A. S. Smith, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 1967, p. 1715.
(7) J. S. Martin et B. P. Dayley, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1723.
(8) M. L. Martin et G. J. Martin, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971, p. 39.
(9) N. Campbell et A. F. Temple, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 207.
(10) C. Courtot, *Ann. Chim.*, 14, 1930, p. 1.
(11) Y. Ogata, M. Inoue et Y. Kitamura, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1329.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire de Chimie analytique et organique appliquée,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex,*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude d'aldéhydes et de cétones conjugués renfermant un groupement* $CCl_2 = C(C_6H_5)$. Note (*) de M. **Claude Raulet**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse, à partir de $C_6H_5—CO—CN$ ou de $C_6H_6—CO—CO_2Et$, des aldéhydes

$CCl_2=C(C_6H_5)—CHO$ et $CCl_2=C(C_6H_5)—CH=CH—CHO$,

des cétones

$CCl_2=C(C_6H_5)—COR$ ($R=CH_3$, C_2H_5, C_6H_5),

de deux dichlorométhylène-4 (4 H) naphtalénones-1 et de la chloro-3 phényl-2 indénone.

Dans une précédente Note [1], nous avons fait une étude de la préparation de composés conjugués renfermant un groupement $CCl_2=CR$, par simple chauffage d'une solution dans CCl_4 de triphénylphosphine et d'acétals ou d'esters α-carbonylés; elle nous avait conduit à décrire une méthode de synthèse de la phényl-2 dichloro-3.3 acroléine :

$$C_6H_5—CO—CH(OEt)_2 \xrightarrow[71\,\%]{Ar_3P=CCl_2} CCl_2=C(C_6H_5)—CH(OEt)_2$$
$$\xrightarrow[100\,\%]{HCO_2H} CCl_2=C(C_6H_5)—CHO.$$

Récemment, ce mode de transformation a été appliqué par Soulen et coll. [2] à un α-cétonitrile, le cyanure de benzoyle facilement accessible à partir de C_6H_5COCl :

$$C_6H_5—COCl \xrightarrow[65\,\%]{CuCN} C_6H_5—CO—CN \xrightarrow[75\,\%]{Ar_3P=CCl_2} CCl_2=C(C_6H_5)—CN.$$

Lorsque parut cette publication, nous avions également préparé de la même façon ce nitrile acrylique dans le but d'en étudier la transformation en divers composés carbonylés et, en particulier, de mettre au point une deuxième méthode plus rapide de synthèse de l'α-phényl β, β-dichloracroléine évitant la préparation relativement longue (à partir de $CHCl_2—CO_2H$) de l'acétal du phénylglyoxal. C'est cette partie de notre travail qui fera l'objet de la présente publication.

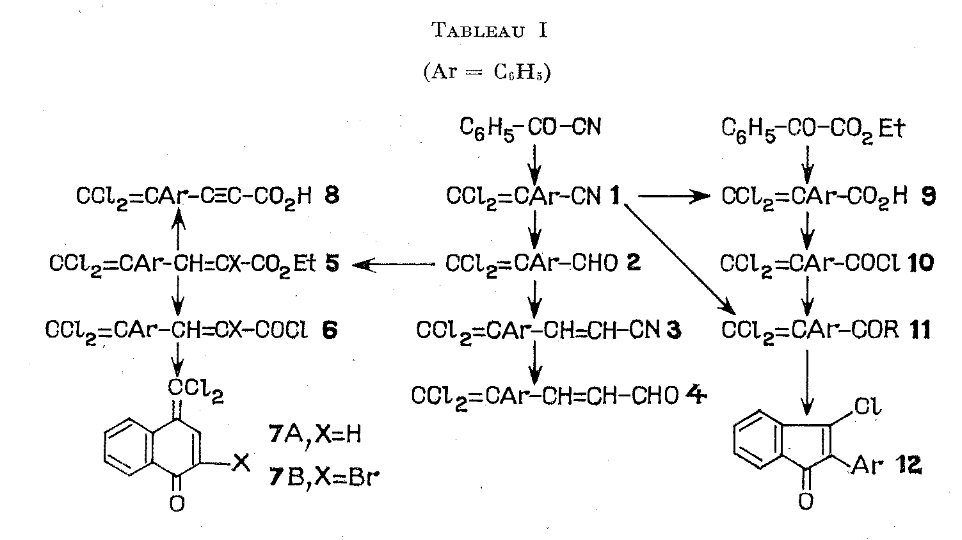
Le tableau I résume nos principaux résultats; quelques composés dérivent de l'acide $CCl_2=C(C_6H_5)—CO_2H$ que l'on peut obtenir par hydrolyse par H_2SO_4 à 60 % du nitrile correspondant (Rdt 75 % après 45 mn de reflux), mais également, de façon plus pratique, par saponification de son ester préparé à partir du chlorure d'éthoxalyle :

$$CO_2Et—COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} C_6H_5—CO—CO_2Et \xrightarrow{Ar_3P=CCl_2} CCl_2=(C_6H_5)—CO_2Et.$$

La réaction de l'ylure, c'est-à-dire de $P(C_6H_5)_3 + CCl_4$, donne un rendement en ester de 67 % après 5 h de réaction à 65°; cet ester avait été antérieurement préparé par action du dichlorocarbène sur le phosphoranne $(C_6H_5)_3P{=}C(C_6H_5){-}CO_2Et$ [3].

TABLEAU I

(Ar = C_6H_5)



1. Préparation des aldéhydes **2** et **4**. — La réduction du nitrile **1** en aldéhyde **2** a pu être réalisée très facilement par chauffage à 80° pendant 30 mn de sa solution dans HCO_2H avec du nickel de Raney selon la méthode de Staskun et Backeberg [4] (Rdt 65 %). Cet aldéhyde permet un accès facile, par action des phosphoranes correspondants, aux esters **5** (X = H, Rdt 76 % et X = Br, 84 %) et au nitrile diénique **3** (Rdt 77 %) qu'une réduction par la même méthode transforme en le vinylogue **4** de l'aldéhyde initial avec un rendement de 61 %. Ces deux aldéhydes sont des solides jaune pâle, parfaitement stables.

Signalons que nous avons également essayé de préparer le nitrile **3** de la façon suivante :

$$C_6H_5{-}C(OMe)_2{-}CHO \xrightarrow{Ar_3P=CH-CN} C_6H_5{-}C(OMe)_2{-}CH{=}CH{-}CN$$
$$\xrightarrow{HCO_2H} C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}CN \xrightarrow{Ar_3P+CCl_4} CCl_2{=}CAr{-}CH{=}CH{-}CN,$$

l'aldéhyde-acétal initial étant facilement accessible à partir de $C_6H_5{-}CO{-}CHCl_2$ [5]. Malheureusement, tandis que les deux premières étapes donnent d'excellents rendements (83 et 88 %), la troisième mène à une masse goudronneuse noire.

2. Synthèse des dichlorométhylène-4 (4 H) naphtalénones-1 (**7** A et **7** B). — Les méthodes classiques permettent de préparer avec de bons rendements les acides, puis les chlorures d'acides dérivés des esters **5**. Dans le cas de X = Br, l'acide doit être préparé par hydrolyse

acide (reflux 4 h avec une solution acétique de HCl concentré) pour éviter la déshydrohalogénation; la saponification par un excès de KOH-méthanolique 2,75 N mène en effet à l'acide α-acétylénique **8** (Rdt 65 %).

TABLEAU II

[R : $CCl_2=C(C_6H_5)$]

	É	ν (cm⁻¹)		δ (10⁻⁶)	
	(°C/mm Hg)	C=C	C=O, C≡C ou C≡N	CH=C	J (Hz)
$R-CH=CH-CO_2Et$....	F 47,5-48,5	1550-1617	1715	5,42-7,93	15,75
$R-CH=CBr-CO_2Et$ ([a]).	140-146/$_{0,5}$	1596-1617	1716 - 1730	8,16	–
$R-CH=CH-CO_2H$....	F 146-147	1549-1619	1689	5,42-8,03	15,75
$R-CH=CH-COCl$.....	134-135/$_{1,2}$	1545-1588 1605	1750	5,49-7,97	15,75
$R-CH=CBr-CO_2H$....	F 149-150	1580-1610	1696	8,40 ([c])	–
$R-CH=CBr-COCl$....	145-146/$_{0,5}$	1581-1604	1758	8,61	–
$R-C\equiv C-CO_2H$.......	F 119-120	1540	1689 - 2200 - 2220	–	–
$R-CH=CH-CN$......	126-127/$_{1,3}$	1550-1593	2221	4,92-7,64	15,75
$R-CH=CH-CHO$.....	F 67-68	1600-1604	1688	5,69-7,73 ([d])	15,75
$R-CO-CH_3$...........	115-116/$_5$	1600	1710	–	–
$R-CO-C_2H_5$..........	129-130/$_5$	1600	1712	–	–
$R-CO-C_6H_5$..........	152-153/$_{0,8}$	1583-1598	1676	–	–
7 A.................	F 64,5-65,5	1600	1655	6,49-7,94	10,5
7 B.................	F 116-117	1592-1600	1664	8,47	–
12..................	F 94-95 ([b])	1580-1604	1719	–	–

([a]) Mélange d'isomères Z et E dans le rapport approximatif 85/15.
([b]) Litt. ([8]), F 93-94°.
([c]) Dans $CDCl_3$.
([d]) δ_{CHO} 9,67.10⁻⁶; J = 7,5 Hz.

La cyclisation des deux chlorures d'acide **6** par chauffage avec $AlCl_3$ (30 à 45 mn vers 90-100°) au sein du nitrométhane mène aux naphtalénones non encore décrites **7** A (Rdt 43,5 %) et **7** B (Rdt 12 %) dont la structure a été confirmée par l'analyse centésimale et les spectroscopies infrarouge et RMN; leurs caractéristiques spectrales sont en accord avec celles signalées dans la littérature pour l'α-naphtofuchsone ([6]) et la dichlorométhylène-10 anthrone ([7]).

3. Synthèse d'α-phényl β, β-dichlorovinylcétones (**11**). — Plusieurs voies classiques sont utilisables à partir des composés que nous avons préparés : action sur le nitrile **1** des organomagnésiens qui donne des rendements variables selon la nature du radical R : 70 % (C_6H_5), 15-20 % (Me), 25-30 % (Et), action sur le chlorure d'acide **10** des organozinciques mixtes (Rdt 55 % pour R = Me, 78 % pour R = Et) ou du benzène selon Friedel et Crafts. Dans ce dernier cas, la cétone obtenue

est souillée par une petite quantité de chloro-3 phényl-2 indénone **12** difficilement séparable qui résulte d'un début de cyclisation de la cétone. Cette cyclisation peut d'ailleurs être réalisée avec un rendement de 70 %, en chauffant la cétone en solution dans CH_3NO_2 pendant 2 h à 95-100° avec un équivalent de $AlCl_3$.

La cétone méthylée a pu également être préparée par hydratation en présence de $HgSO_4$ de l'acide acétylénique **8** (Rdt 73 %).

Signalons que toutes les cétones préparées sont réduites normalement et avec de bons rendements (82 à 90 %) en alcools secondaires par KBH_4.

4. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTRES INFRAROUGE ET RMN DES PRINCIPAUX COMPOSÉS OBTENUS. — Solutions dans CCl_4; référence interne T. M. S. (*voir* tableau II).

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) C. RAULET et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1467; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2598.

(2) R. L. SOULEN, D. B. CLIFFORD, F. FLEMING CRIM et J. A. JOHNSTON, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3386.

(3) Y. ITO, M. OKANO et R. ODA, *Bull. Inst. Chem. Res.*, 42, n° 4, 1964, p. 217; *Tetrahedron*, 22, n° 8, 1966, p. 2615.

(4) B. STASKUN et O. G. BACKEBERG, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5880.

(5) C. RAULET et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 996; K. R. HENERY-LOGAN et T. L. FRIDINGER, *Chem. Comm.*, 1968, p. 130.

(6) D. N. KRAMER, E. B. HACLEY et F. M. MILLER, *Spectr. Lett.*, 1, n° 6, 1968, p. 249.

(7) N. ARDOIN, P. MUSCAT, R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 340.

(8) WISLICENUS, EICHERT et MARQUARDT, *Annalen*, 436, 1924, p. 94.

Laboratoire
de Chimie organique C,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relaxation diélectrique et spectres en infrarouge lointain du méthylal en phase liquide.* Note (*) de MM. **José Goulon, Jean-Louis Rivail, John Fleming, John Chamberlain** et **George Chantry**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures de relaxation diélectrique et les spectres en infrarouge lointain du méthylal en phase liquide sont rapportés; ils sont discutés en termes d'équilibres conformationnels.

Diverses mesures de permittivité statique en phase vapeur et en phase liquide [(1), (2), (3)] montrent que le méthylal présente un moment dipolaire apparent croissant avec la température. Ce résultat s'interprète par un mouvement de rotation gênée des groupes méthoxy- autour des axes fixes $\overrightarrow{O\alpha'}$ et $\overrightarrow{O\alpha''}$ (*fig.* 1).

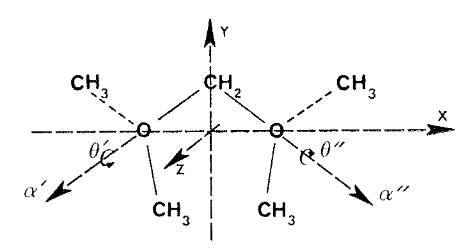


Fig. 1. — Configurations du méthylal.

De telles déformations intermoléculaires s'accompagnent de variations considérables de la valeur du moment dipolaire résultant et sont ainsi susceptibles de contribuer activement au mécanisme de relaxation diélectrique. C'est précisément pour mettre en évidence une contribution de cette nature que des mesures de permittivité complexe ont été effectuées en ondes millimétriques et centimétriques par des techniques appropriées [(4), (5)]. En outre, les spectres d'absorption et de dispersion en infrarouge lointain dans le domaine 15-100 cm^{-1} ont été obtenus en conjuguant des techniques de spectroscopie interférentielles [par transformée de Fourier et des mesures réfractométriques par laser à HCN (891 GHz)] [(6), (7), (8)].

Les diagrammes de Cole et Cole à 20 et — 60°C ont été tracés sur la figure 2; les spectres d'absorption à 20 et — 80°C d'une solution à 30 % (en volume) de méthylal dans le cyclopentane, sont reproduits sur la figure 3.

L'ensemble de ces résultats suggère les remarques suivantes :

A. La fréquence critique de relaxation diélectrique est anormalement élevée puisque :

$$f_c = 85\ \text{GHz}, \qquad \tau_c = 1,87.10^{-12}\ \text{s} \quad \text{à} \ -20^\circ\text{C};$$
$$f_c = 42\ \text{GHz}, \qquad \tau_c = 3,8\ .10^{-12}\ \text{s} \quad \text{à} \ -60^\circ\text{C}.$$

B. L'évolution en température est contraire à celle que l'on observe généralement, dans le cas de molécules strictement rigides [8].

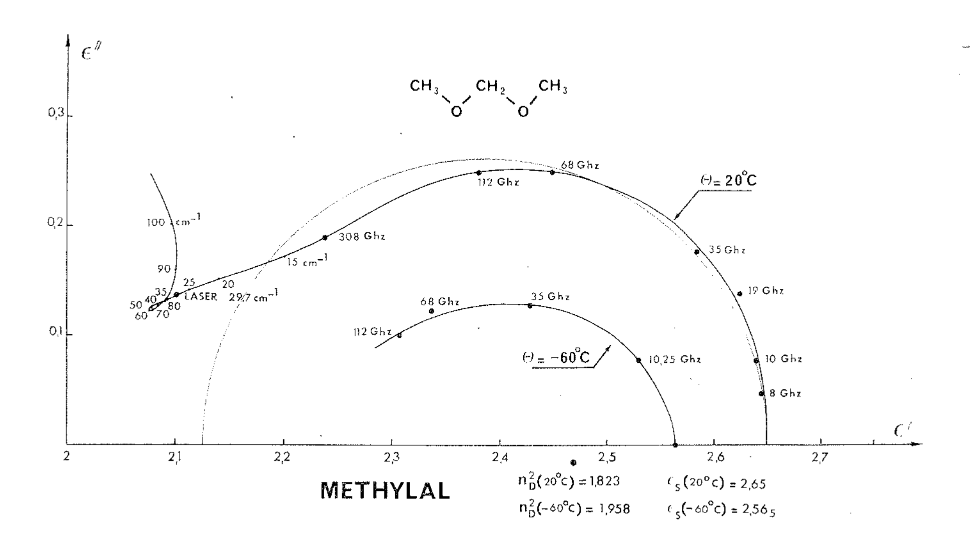


Fig. 2. — Diagrammes de Cole et Cole du méthylal pur.

C. A des fréquences supérieures à 300 GHz, de nouveaux processus, à caractère résonant, se manifestent par deux bandes d'absorption très intenses ($\alpha^{\text{P}} > 100$ Np/cm) centrées l'une vers 120 cm^{-1}, l'autre vers 215 cm^{-1}. La bande relativement *large* observée vers 120 cm^{-1} suggère une analogie remarquable de comportement entre divers systèmes caractérisés par des équilibres conformationnels [8].

D. On notera enfin que le tracé du diagramme de Cole et Cole, pour le domaine spectral 35-80 cm^{-1}, dessine une boucle rentrante.

Une carte des énergies de configuration de la molécule de méthylal (pour diverses valeurs des angles θ' et θ''), a été dressée, en utilisant un programme de calcul automatique CNDO II/MNDO II modifié au laboratoire [9]; elle fait apparaître trois structures stables distinctes prépondérantes :

$$M^{0}\ (\mu \simeq 0,0_7\ \text{D}); \qquad M^{(1)}\ (\mu \simeq 2,3\ \text{D}); \qquad M^{(2)}\ (\mu \simeq 3,6\ \text{D}).$$

La configuration apolaire M^0 correspondant au niveau d'énergie le plus bas, ce que confirment nos mesures.

En ramenant ainsi notre problème à un équilibre conformationnel entre ces trois structures stables, il devient possible d'en prévoir les propriétés diélectriques statiques ou dynamiques.

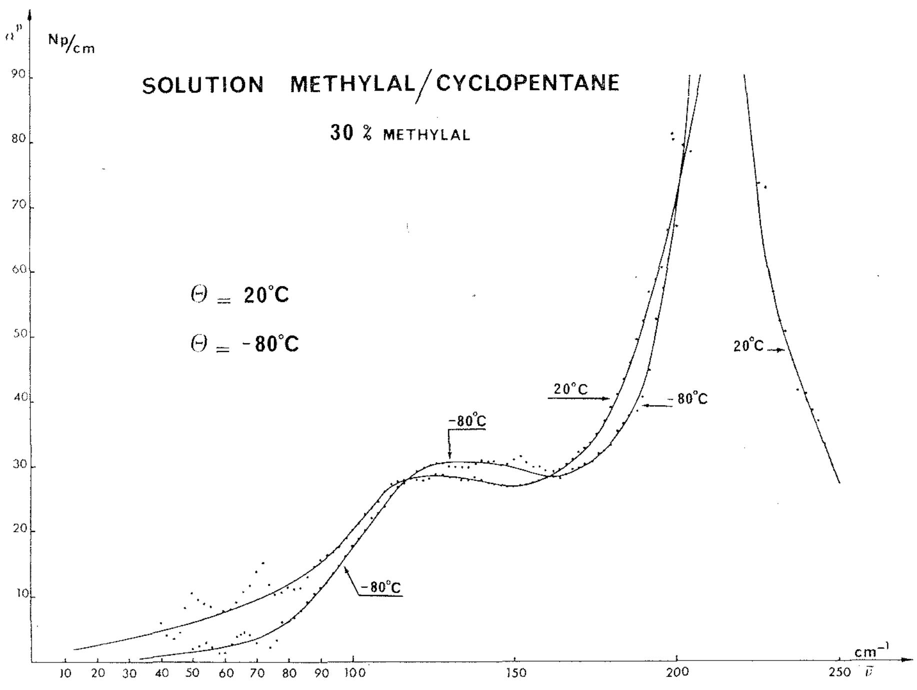


Fig. 3. — Spectres d'absorption en infrarouge lointain d'une solution de méthylal dans le cyclopentane.

En particulier, si l'on écrit la fonction d'autocorrélation dipolaire totale sous la forme proposée par Perrin et Favro [(10), (11)] :

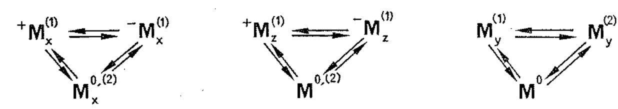
$$C_{M_T}(t) = \sum_{i=1,2} \mu_x^{2(i)}(t)\, C^{(i)}_{M_x}(t) + \mu_y^{2(i)} . C^{(i)}_{M_y}(t) + \mu_z^{2(i)}\, C^{(i)}_{M_z}(t)$$

chacune des fonctions $C^{(i)}_{M_x}(t)$, $C^{(i)}_{M_y}(t)$, $C^{(i)}_{M_z}(t)$ se décompose (8) en un produit de deux exponentielles, ce qui impose une valeur élevée de la fréquence critique de relaxation diélectrique :

$$C^{(i)}_{M_x}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{\text{chim}}}}\, e^{-(\omega_y^{(i)}+\omega_z^{(i)})t}\, C^{(i)}_{M_x}(0),$$

où le paramètre τ_{chim} peut s'exprimer en termes de constantes de vitesse de réactions chimiques d'isomérisation, sur la base des trois schémas

cinétiques suivants [8] :



où $M_{\alpha}^{(i)}$ représente la composante sur l'axe $\overrightarrow{O\alpha}$ du dipole électrique associé à $M^{(i)}$; les signes + et — traduisent deux orientations inversées du dipole. On notera aussi que

$$\mu_x^0 = \mu_y^0 = \mu_z^0 = 0 = \mu_x^{(2)} = \mu_z^{(2)}.$$

Cette fonction d'autocorrelation fait apparaître huit temps de relaxation, et l'on peut prévoir un profil distribué du diagramme de Cole et Cole. En supposant certains processus prépondérants, on pourrait atteindre ainsi un ordre de grandeur de leurs constantes de vitesses.

La bande d'absorption relativement large observée vers 120 cm^{-1} pourrait correspondre à des oscillations de torsion autour des axes $\overrightarrow{O\alpha'}$ et $\overrightarrow{O\alpha''}$, pour les trois structures stables. Rappelons que Lassier et Brot [12] ont déjà envisagé d'un point de vue théorique le cas de processus librationels conduisant à des profils comparables du diagramme de Cole et Cole.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) M. Kubo, *Sci. Pap. I. P. C. R.*, 29, 1936, p. 179.
(2) R. Philippe, *Bull. Acad. Roy. Belge*, (5), 40, 1954, p. 544.
(3) J. Bertrand, *Thèse de Spécialité*, Université de Nancy, 1971.
(4) J. Goulon, G. Roussy et J. L. Rivail, *Rev. Phys. appl.*, 3, 1968, p. 231, et 4, 1969, p. 413.
(5) La mesure à 300 GHz a été effectuée dans le laboratoire de M. le Professeur Constant, Université des Sciences et Techniques, Lille.
(6) G. W. Chantry, *Submillimetre Spectroscopy*, Academic Press, London, 1971.
(7) J. Chamberlain, J. Gibbs et H. A. Gebbie, *Infrared Phys.*, 9, 1969, p. 185.
(8) *a*) J. Goulon, *Thèse*, Université de Nancy, 1972; *b*) J. Goulon, J. L. Rivail, J. W. Fleming, J. Chamberlain, G. Chantry, *Chemical Physics Letters*, 18 (2), 1973.
(9) D. Rinaldi et J. P. Marchal, Résultats non publiés.
(10) F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 5, n° 10, 1934, p. 497.
(11) L. D. Favro, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 53.
(12) B. Lassier et C. Brot, *Dis. Faraday Soc.*, 48, 1969, p. 39.

J. G. et J.-L. R. :
Laboratoire de Chimie théorique, Équipe de Recherche associée n° 22 au C. N. R. S., Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 *Nancy-Cedex;*

J. F., J. Ch. et G. Ch. :
National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, Grande-Bretagne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réduction de l'ion 12-tungstogermanate α*. Note (*) de Mlle **Michèle Leyrie** et M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les différentes étapes de réduction du 12-tungstogermanate α sont établies. La stabilité des produits réduits obtenus est comparée à celle des 12-tungstosilicates α réduits correspondants.

La réduction du 12-tungstogermanate α $GeW_{12}O_{40}^{4-}$ a été entreprise afin de vérifier les analogies de mécanismes qui ont été observées avec certains hétéropolyanions tungstiques [(1), (2)] et molybdiques [(3), (4)]. Malgré l'analogie attendue entre les dérivés des hétéropolyanions tungstiques, des différences suffisamment importantes ont été observées et apportent des précisions sur ces systèmes redox remarquables par la rapidité du processus électrochimique.

La polarographie et les oxydoréductions électrolytiques sont effectuées sur mercure et les potentiels pris par référence à l'électrode à calomel saturée. Le composé non réduit est symbolisé O et les composés réduits par un chiffre romain correspondant au nombre *n* d'électrons introduits dans l'hétéropolyanion.

1. Composés réduits correspondant a $n \leq 6$. — En milieu acide, le polarogramme présente trois vagues cathodiques dont les hauteurs respectives correspondent à 1, 1 et $2e^-$. Leurs potentiels de demi vague ($E_{1/2}$) sont — 0,20 — 0,42 et — 0,57 V dans HCl 0,5 F. La réduction électrolytique à potentiel contrôlé dans ce milieu permet d'obtenir, en se plaçant aux paliers des vagues correspondantes, I stable à pH < 7 puis II, stable à pH < 10. Le composé IV ne peut être obtenu dans ce milieu qu'à 0°C. Il est par contre stable à température ordinaire à pH > 4. La rapidité électrochimique des systèmes O/I, I/II et II/IV se traduit par une translation des vagues polarographiques correspondantes dans la région anodique lors de la réduction (*fig.* 1).

L'influence du pH sur le polarogramme peut être étudiée sur le composé IV, stable dans une large zone de pH. On observe :

— le dédoublement à pH > 4,5 de la vague anodique IV-II en deux vagues de $1e^-$, IV-III (dont le $E_{1/2}$ décroît jusqu'à pH 8 puis reste constant, $E_{1/2} = -1{,}08$ V) et III/II ($E_{1/2}$ constant : — 0,83 V). III, stable à 5 < pH < 12 est obtenu par réduction de II à 5 < pH < 10;

— l'apparition d'une vague cathodique de $2e^-$: IV-VI, qui, à pH > 11 se dédouble en deux vagues, IV-V ($E_{1/2}$ constant — 1,35 V) et V-VI ($E_{1/2}$ décroissant quand le pH augmente). V et VI sont obtenus par réduc-

tion de IV dans LiOH 2 F; ils sont extrêmement oxydables, en particulier VI (qui n'a pu être obtenu pour les tungstosilicates) ne peut être conservé, même sous atmosphère d'argon.

Ces dérivés réduits, qui forment une série appelée « série initiale » ont des spectres de même allure que ceux des 12-tungstosilicates réduits [1].

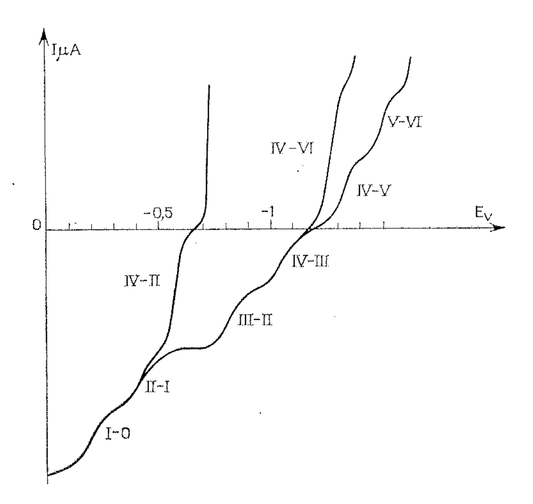


Fig. 1

En dehors des zones de pH de stabilité, ils subissent deux types de transformations :

1° Décompositions basiques (pH plus élevés), donnant un dérivé plus réduit et un mélange germanate + $WO_4^{=}$; ainsi, à $10,5 < pH < 12$:

$$3\ II^{6-} + 21\ OH^- \rightarrow 2\ III^{7-} + HGeO_3^- + 12\ WO_4^{=} + 10\ H_2O.$$

2° Dismutations acides (pH moins élevés); ainsi à $pH < 4$, à température ordinaire :

$$2\ IV \rightarrow II + VI'.$$

Il apparait un composé réduit à $6\ e^-$, différent du composé VI de la « série initiale », symbolisé VI′.

Contrairement à ce qui a lieu pour les tungstosilicates (IV instable en milieu acide), on a pu suivre la réaction 2 IV → II + VI′ en utilisant la spectrophotométrie entre 450 et 1000 nm, où VI′ absorbe très peu. Après la réaction, le spectre est pratiquement celui de II de concentration moitié de la concentration initiale de IV.

D'une façon générale, l'augmentation du degré de réduction stabilise les composés du côté alcalin; c'est l'inverse du côté acide.

2. Composés correspondant a $6 \leq n < 12$. — La réduction de II dans HCl 0,5 F, à température ordinaire, en se plaçant au palier polarographique correspondant à la formation de IV (soit — 0,62 V), ne permet pas d'obtenir celui-ci, instable. La réduction continue jusqu'à l'introduction de $6\,e^-$ à II (le polarogramme se modifiant profondément) et conduit à une nouvelle catégorie de composés réduits, dite « série prime ». Ainsi, pour $n = 8$, le polarogramme de la solution présente deux vagues anodiques

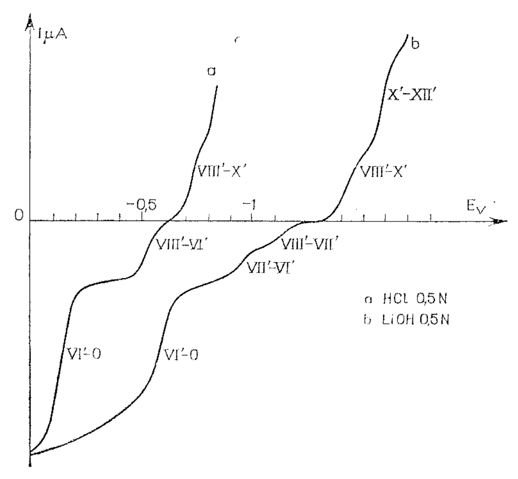


Fig. 2

de 6 et $2\,e^-$ respectivement (VI'-O et VIII'-VI') et une vague cathodique de $2\,e^-$, VIII'-X' de $E_{1/2}$ respectifs : — 0,12, — 0,52 et — 0,72 V (*fig.* 2 *a*).

L'obtention de VIII' s'explique aisément par la dismutation de IV dans ces conditions et par le fait qu'au potentiel d'électrolyse choisi (— 0,62 V), VI' est lui-même réductible.

$$\text{II} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{IV}$$
$$2\,\text{IV} \longrightarrow \text{II} + \text{VI}' \text{ (dismutation)}$$
$$\text{VI}' + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{VIII}'$$

L'oxydation électrochimique de VIII' conduit réversiblement à VI', brun, à $\text{pH} < 7$ et par l'intermédiaire de VII' à $7 < \text{pH} < 8$ (*fig.* 2). Au stade VI', la vague VIII'-VI' est devenue réversiblement cathodique, ce qui montre la réversibilité du système.

L'oxydation chimique de VI' conduit à O.

A $\text{pH} > 8$ VI' se dismute en VII' et germanate + $WO_4^{=}$.

A $\text{pH} > 11$ VII' se dismute en VIII' et germanate + $WO_4^{=}$.

VIII' est stable à tout pH.

La réduction de VIII′, dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium, contrairement à ce qui a lieu pour le 12-tungstosilicate, conduit à X′; ce composé est extrêmement oxydable. Bien qu'il apparaisse une vague polarographique de $2e^-$: X′-XII′, en milieu basique, XII′ n'a pu être obtenu, il est instable.

Il faut noter que les deux séries, « principale et prime », ne présentent aucune relation redox entre elles, mais qu'à l'intérieur de chacune, les phénomènes redox sont réversibles et rapides.

En conclusion, la comparaison de cette étude avec celle des tungstosilicates fait ressortir les différences suivantes :

1° L'obtention du dérivé IV en milieu acide est ici possible, ce qui permet d'étudier sa dismutation (le IV 12-tungstosilicate n'est stable qu'en milieu alcalin).

2° Alors que de part et d'autre de $n = 6$, il existe deux catégories de dérivés réduits (série initiale bleue pour $n < 6$, série prime pour $n \geq 6$), on a pu obtenir ici pour $n = 6$, les deux composés : VI, bleu, stable à pH 14, extrêmement oxydable et VI′, brun, stable jusqu'à pH 8, peu oxydable.

3° Le composé X′ a été obtenu également; il est extrêmement oxydable (le X′ 12-tungstosilicate est instable à tout pH).

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) POPE et VARGA, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1249.
(2) HERVÉ, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 219, 287 et 337.
(3) MASSART, *Ann. Chim.*, 4, 1970, p. 285, 365 et 441.
(4) BIQUARD et SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 437.

Laboratoire de Chimie IV,
U. E. R. 57,
Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la décomposition du malodinitrile en solution aqueuse alcaline.* Note (*) de Mme **Suzanne Bloch**, MM. **François Raulin**, **Gérard Toupance** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évolution de solutions aqueuses diluées de malodinitrile à pH 12,3 est étudiée en fonction du temps. A ce pH et à 25°C, l'une des deux fonctions nitriles se trouve hydrolysée à 95 % en 15 h. Il se forme de l'ammoniac et de l'acide cyanoacétique mais pas d'acide malonique. Les constantes de vitesse des réactions d'hydrolyse du malodinitrile en cyanoacétamide et du cyanoacétamide en ammoniac et acide cyanoacétique sont déterminées à pH 12,3 et à 25°C. Celte hydrolyse spécifique de l'une des deux fonctions nitriles est attribuée à l'existence en solution aqueuse de la forme carbanionique du malodinitrile.

Les nitriles des hydrocarbures légers se forment en quantités importantes par décharge électrique dans des mélanges gazeux modèles de l'atmosphère primitive de la terre [1]. Certains, comme le cyanoacétylène, ont été invoqués en tant qu'intermédiaires dans la formation prébiotique de composés d'intérêt biologique, pyrimidiques en particulier [2]. Nous nous sommes proposés d'examiner dans quelle mesure certains de ces nitriles pouvaient donner lieu, en solution aqueuse, à des réactions archétypes, modèles non-enzymatiques de processus biochimiques actuels, en particulier en ce qui concerne les réactions impliquant l'addition aux groupes carbonyles et thioesters des C—H mobiles situés en α des groupements nitriles.

Parmi les composés en question, le malodinitrile (M) est bien connu comme réactif de synthèse organique [3]; toutefois, la chimie de ses solutions aqueuses a été beaucoup moins étudiée. On sait qu'il peut perdre un proton selon

$$(CN)_2\,CH_2 \rightleftharpoons (CN)_2\,CH^- + H^+,$$

le pK_A de cet équilibre étant voisin de 11,2. Ses solutions acides ont une bonne stabilité [4] mais la formation d'acide malonique en milieu nettement acide est signalée [3]. En revanche, plusieurs auteurs signalent que les solutions basiques se dégradent assez rapidement [1] sans préciser la nature des produits formés.

Afin de disposer des données nécessaires à notre étude, nous avons donc entrepris de préciser l'évolution de solutions aqueuses diluées de (M) dans ces milieux basiques.

Les solutions ont été réalisées en mélangeant 2.10^{-2} mole.l^{-1} de (M) (« Fluka purum ») et 4.10^{-2} mole.l^{-1} de potasse; l'excès de potasse fixe le pH à 12,3. L'évolution au cours du temps a été suivie par pH métrie (potentiograph « Métrohm ») et par spectrophotométrie ultraviolette (« Cary 14 »).

Des dosages pH métriques ont été effectués à l'aide de HCl 0,5 M sur des échantillons de 50 ml de solution. Pour les dosages spectrophotométriques, 2 ml de solution étaient prélevés et dilués 25 fois par de la potasse 2.10^{-2} M avant introduction dans les cellules de mesure.

Nous avons portés sur la figure 1 l'évolution avec le temps des courbes de titrage. Leur analyse montre qu'il se forme un composé (A) de pK_A voisin de 9,2 ainsi qu'un composé (B) de pK_A faible (2 à 3) qui ne peut donc être dosé quantitativement mais qui est responsable de l'évolution des courbes au-delà du deuxième point équivalent.

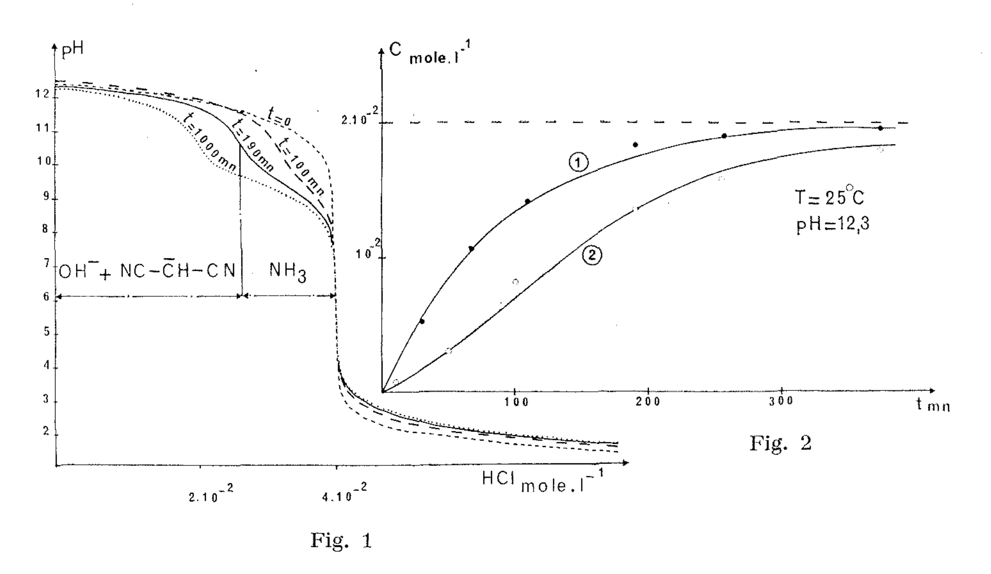


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Évolution des courbes de titrage au cours du temps.
La solution au temps $t = 0$ contient :
NC—C̄H—CN, 2.10^{-2} mole.l^{-1}; OH^-, 2.10^{-2} mole.l^{-1}.
T = 25°C.

Fig. 2. — Évolution au cours du temps des concentrations :
(1) de malodinitrile disparu; (2) d'ammoniac formé.
(La solution contient initialement 2.10^{-2} mole.l^{-1} de malodinitrile.)

(A) et (B) ont été identifiés par la suite comme étant l'ammoniac ($pK_A = 9,2$) et l'acide cyanoacétique ($pK_A = 2,45$). Le pK_A de (M) est trop élevé pour que ce composé puisse être mis en évidence sur les tracés acidimétriques aux concentrations utilisées.

Nous avons porté en coordonnées semi-logarithmiques l'évolution au cours du temps de la densité optique du maximum d'absorption observé à 2 238 Å caractéristique de la forme basique de (M) ([3]). A pH fixé, cela revient à représenter l'évolution de la concentration totale de (M) au

cours du temps. Nous avons obtenu une droite, ce qui montre que (M) disparaît principalement par une réaction du premier ordre en (M) avec une vitesse définie par

$$V = -\frac{d\,(M)}{dt} = k_1\,(M).$$

La pente de la droite donne $k_1 = (1,14 \pm 0,05).10^{-2}\ mn^{-1}$ à pH 12,3 et à 25°C.

La figure 2 représente l'évolution au cours du temps de la quantité d'ammoniac formé et de la quantité de (M) disparu. On constate que ces courbes ne sont pas confondues mais qu'à des temps d'évolution importants, il s'est formé une mole d'ammoniac pour une mole de (M) disparu. Nous interprétons ces résultats par la réaction d'hydrolyse d'une seule fonction nitrile de (M) en amide (cyanoacétamide) puis de cet amide en ammoniac (A) et en acide [acide cyanoacétique (B)].

Cette interprétation est compatible avec les données pH métriques — valeur des pK_A, invariance du deuxième point équivalent et relèvement des courbes au-delà de ce point — ainsi qu'avec les données cinétiques. Les courbes que nous avons tracées sur la figure 2 représentent en fait l'évolution calculée des concentrations.

La courbe (2) a été calculée en admettant que la réaction d'hydrolyse de (M) en cyanoacétamide est du premier ordre en (M) et que la constante de vitesse k_1 a la valeur déterminée précédemment. La courbe (2) a été calculée en admettant que la réaction d'hydrolyse du cyanoacétamide en [A] et [B] est du premier ordre par rapport au cyanoacétamide. La concordance entre nos points expérimentaux et la courbe de formation d'ammoniac calculée a été obtenue en donnant à la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse du cyanoacétamide la valeur

$$k_2 = (1,4 \pm 0,1).10^{-2}\ mn^{-1} \quad \text{à pH 12,3 à 25°C.}$$

Nous avons recherché (A) et (B) dans les solutions complètement transformées de (M). (A) a été dosé par spectrophotométrie à l'aide du réactif de Nessler ainsi que par spectrophotométrie infrarouge à 933 et 965 cm^{-1}. Dans ce cas, (A) a été extrait de la solution par barbotage d'azote et entraîné dans un micropiège à basse température qui a ensuite été rechauffé dans une cellule à gaz pour spectrométrie infrarouge. En opérant dans les deux cas par comparaison avec des solutions témoins, nous avons trouvé que la quantité de (A) formé est en parfait accord avec notre interprétation. (B) a été mis en évidence par chromatographie sur papier (papier « Whatman » n° 1; solvant : butanol, acide formique, eau; révélateur : bleu de bromophénol). La méthode ne nous a pas permis d'obtenir d'indication quantitative aussi précise que pour (A), mais en opérant par comparaison des taches obtenues avec des solutions témoins de (B), nous avons trouvé

que nos solutions contenaient des quantités d'acide cyanoacétique comparables à celles de NH_3. Par contre, nous n'avons trouvé aucune trace d'acide malonique.

Nous pensons que cette réaction d'hydrolyse d'une fonction nitrile, inhabituelle en milieu basique dilué, est dans le cas de (M) due à l'existence du carbanion en α de la fonction nitrile. Ce résultat est confirmé par l'absence d'hydrolyse de la fonction nitrile de (B) ainsi que par des résultats que nous rapportons par ailleurs (6) à l'occasion de l'étude de la cinétique de décomposition à d'autres pH et qui montrent que la vitesse de la réaction est étroitement liée à la concentration de l'espèce $(CN)_2CH^-$ dans la solution.

Signalons qu'à pH 12,3 nous avons observé à côté de la réaction prédominante d'hydrolyse de (M) la formation en faible quantité d'un composé absorbant à 3 038 Å qui est probablement un dimère de (M). A d'autres pH cette dimérisation peut par contre devenir aussi importante que l'hydrolyse (6).

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) G. Toupance, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Paris VI, 1973.
(2) R. A. Sanchez, J. P. Ferris et L. E. Orgel, *Science*, 154, 1966, p. 784.
(3) F. Freeman, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 591-624.
(4) F. Hibbert, F. A. Long et E. A. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2829.
(5) F. Hashimoto, J. Tanaka et S. Nagakura, *J. Mol. Sp.*, 10, 1963, p. 401.
(6) S. Bloch, F. Raulin et G. Toupance, *Cinétique d'évolution de solutions aqueuses diluées de malodinitrile en fonction du* pH (sous presse).

Laboratoire d'Énergétique biochimique,
U. E. R. de Sciences,
Université Paris-Val de Marne,
avenue du Général de Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionisation positive du mono et du dichlorure de soufre par impact électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Blais** et **Maurice Cottin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de masse et les potentiels d'apparition des ions les plus intenses formés par bombardement électronique de vapeur de S_2Cl_2 et de SCl_2 ont été déterminés par spectrométrie de masse. Les résultats observés pour S_2Cl_2 confirment les conclusions de différents travaux récents en spectrométrie Raman et infrarouge ainsi qu'en diffraction électronique attribuant à ce composé une structure symétrique.

Les processus d'ionisation par impact électronique de molécules de monochlorure de soufre (S_2Cl_2) et de dichlorure de soufre (SCl_2) n'ont pratiquement pas été étudiés. Le seul résultat publié concerne un spectre de masse incomplet de SCl_2 (1). De même les potentiels d'ionisation de ces composés ainsi que les potentiels d'apparition des différents ions ne sont pas connus. Devant utiliser ces molécules pour produire des faisceaux d'ions positifs contenant des atomes S et Cl, nous avons dû entreprendre une étude systématique des processus d'ionisation par impact électronique de S_2Cl_2 et de SCl_2. Les principaux résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse à analyse magnétique muni d'une source d'ions à bombardement d'électrons du type Nier qui a été précédemment décrit (2). Les potentiels d'apparition ont été déterminés par extrapolation de la partie linéaire des courbes $i^+ = f(V_e)$; i^+ étant l'intensité ionique observée pour un potentiel V_e

TABLEAU I

Spectre de masse de S_2Cl_2 *observé par bombardement d'électrons de* 50 eV

M/e	Nature de l'ion	Intensité ionique	M/e	Nature de l'ion	Intensité ionique
32	S^+	235	99	S_2Cl^+	1000
33	S^+	2	100	S_2Cl^+	18
34	S^+	10,5	101	S_2Cl^+	422
35	Cl^+	125	102	S_2Cl^+	6
37	Cl^+	40	102	SCl_2^+	12
49,5	S_2Cl^{++}	3,7	103	S_2Cl^+	33
50,5	S_2Ci^{++}	1,6	104	SCl_2^+	8,3
64	S_2^+	433	106	SCl_2^+	1,6
65	S_2^+	7	134	$S_2Cl_2^+$	694
66	S_2^+	41	135	$S_2Cl_2^+$	10
67	SCl^+	154	136	$S_2Cl_2^+$	508
68	S_2^+	0,8	137	$S_2Cl_2^+$	8
68	SCl^+	1,2	138	$S_2Cl_2^+$	115
69	SCl^+	58	139	$S_2Cl_2^+$	1,5
71	SCl^+	2,3	140	$S_2Cl_2^+$	7

d'accélération du faisceau d'électrons. Le potentiel d'ionisation de HCl ($I_{HCl} = 12{,}53$ V), mesuré par Morrison et coll. [3], a été utilisé comme potentiel de référence. La vapeur de S_2Cl_2 s'hydrolyse sur les parois et contient donc toujours un peu de HCl [4]. La pureté de S_2Cl_2 et SCl_2 utilisés dans cette étude n'était pas mentionnée par le fabricant, cependant les spectres de masse obtenus ont montré que ces composés ne contenaient pratiquement pas d'impuretés autres que les produits d'hydrolyse et de décomposition thermique.

Ionisation de S_2Cl_2. — Le spectre de masse S_2Cl_2 représenté sur le tableau I a été obtenu avec une pression de S_2Cl_2 dans la chambre d'ionisation de l'ordre de 10^{-5} Torr et un faisceau d'électrons de 50 eV. Les intensités des ions sont données en unités arbitraires et sont normalisées par rapport à celle de l'ion le plus abondant ($^{32}S_2\,^{35}Cl^+$, $M/e = 99$). La forme isotopique des ions n'est pas donnée dans ce tableau afin de l'alléger. L'intensité relative donnée correspond à la somme des différents ions isotopiques présentant le même rapport M/e; par exemple, l'intensité ionique mentionnée pour le rapport $M/e = 138$ représente les intensités des ions $^{34}S_2\,^{35}Cl_2^+$, $^{32}S_2\,^{37}Cl_2^+$, $^{32}S\,^{34}S\,^{35}Cl\,^{37}Cl^+$, $^{33}S_2\,^{35}Cl\,^{37}Cl^+$.

La fragmentation de S_2Cl_2 sous impact d'électrons de 50 eV ainsi que les potentiels d'apparition des ions les plus abondants sont donnés dans le tableau II.

Tableau II

Fragmentation de S_2Cl_2, potentiel d'apparition des ions

Nature de l'ion	Intensité relative	Potentiel d'apparition (eV)	Nature de l'ion	Intensité relative	Potentiel d'apparition (eV)
S^+	6,2	–	SCl^+	5,4	$13{,}6 \pm 0{,}2$
Cl^+	4,1	–	S_2Cl^+	37,6	$11{,}7 \pm 0{,}2$
SCl_2^+	0,1	–	SCl_2^+	0,5	–
S_2^+	12,2	$10{,}4 \pm 0{,}5$; $15{,}3 \pm 0{,}5$	$S_2Cl_2^+$	33,9	$10{,}3 \pm 0{,}2$

Les ions HCl^+ et Cl_2^+ ont toujours été observés dans le spectre de masse de S_2Cl_2. Le chauffage des parois de l'appareil d'introduction et de la source d'ions en présence de Cl_2S_2 a permis néanmoins de réduire l'intensité de ClH^+ à moins de 1 % de l'intensité ionique totale. Dans ces mêmes conditions, l'intensité de Cl_2^+ était de l'ordre de 1 ‰. Ces deux ions proviennent de l'ionisation de HCl et de Cl_2 produits par hydrolyse et par décomposition thermique de S_2Cl_2. La concordance entre le premier potentiel d'apparition de S_2^+ ($10{,}4 \pm 0{,}5$ V) et le potentiel d'ionisation de S_2 qui varie selon les auteurs de $9{,}7 \pm 0{,}1$ [5] à $10{,}0 \pm 0{,}3$ V [6], semble confirmer la formation de S_2 par décomposition thermique [7] de S_2Cl_2.

Seul le second potentiel d'apparition de S_2 (15,3 V) correspondrait à la formation de cet ion par ionisation dissociative de S_2Cl_2. Deux structures ont été proposées ([4]) pour le monochlorure de soufre : une structure pyramidale S=S(Cl)Cl et une structure symétrique Cl–S–S–Cl. Des travaux récents effectués sur ce composé par spectroscopie Raman et infrarouge [([7]), ([8])] ainsi que par diffraction électronique ([9]) ont montré que probablement seule la forme symétrique existait, tout au moins en phase gazeuse. Le spectre de masse de S_2Cl_2 et plus particulièrement la très faible intensité relative de SCl_2^+ apportent une confirmation de ces résultats.

TABLEAU III

Spectre de masse de SCl_2 *observé par bombardement d'électrons de* 50 eV

M/e	Nature de l'ion	Intensité ionique	M/e	Nature de l'ion	Intensité ionique
32	S^+	83	53	SCl_2^{++}	6
33,5	SCl^{++}	6,5	67	SCl^+	1000
34	S^+	3,5	68	SCl^+	7
34,5	SCl^{++}	2	69	SCl^+	371
35	Cl^+	88	102	SCl_2^+	768
37	Cl^+	28	104	SCl_2^+	520
51	SCl_2^{++}	46	106	SCl_2^+	100
52	SCl_2^{++}	31			

Les intensités ioniques sont données dans ce tableau en unités arbitraires et sont normalisées par rapport à l'ion $^{32}S\,^{35}Cl^+$ (M/e = 67) qui est le plus abondant.

DICHLORURE DE SOUFRE. — La vapeur de dichlorure de soufre se dissocie lentement dès la température ordinaire en S_2Cl_2 et Cl_2 ([4]). En conditionnant les parois de l'appareil d'introduction, il a été possible de limiter le taux de décomposition à quelques pour cent environ de l'échantillon introduit. Le tableau III indique le spectre de masse de SCl_2 obtenu pour une pression de SCl_2 dans la chambre d'ionisation de 10^{-5} Torr et un faisceau électronique de 50 eV. La contribution des différents ions dus à la présence de S_2Cl_2, calculée d'après le spectre de masse de ce composé (tableau I), a été déduite des intensités ioniques observées.

TABLEAU IV

Fragmentation de SCl_2

Nature de l'ion	Intensité relative	Nature de l'ion	Intensité relative	Potentiel d'apparition (eV)
S^+	2,9	SCl_2^{++}	2,8	–
SCl^{++}	0,3	SCl^+	45,2	12,5 ± 0,2
Cl^+	3,8	SCl_2^+	45,5	10,2 ± 0,2

En plus des ions produits par ionisation des produits de décomposition de SCl_2 c'est-à-dire S_2Cl_2, et Cl_2, il a été observé des ions HCl^+ dus à l'ionisation de HCl formé par hydrolyse de S_2Cl_2.

La fragmentation de ce composé ainsi que les potentiels d'apparition des deux ions les plus intenses sont mentionnés dans le tableau IV.

(*) Séance du 5 mars 1972.

(1) A. Cornu et R. Massot, *Compilation of Mass Spectral Data*, Heyden and Son Limited, Londres, 1966.

(2) J.-C. Blais, M. Cottin et B. Gitton, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1475.

(3) J. D. Morrison et A. J. C. Nicholson, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1021.

(4) P. Mondain-Monval, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XIII, Masson et Cie, Paris, 1961.

(5) R. Botter, R. Hagemann, G. Nief et E. Roth, *Advanc. Mass. Spectrometry*, 3, 1966, p. 951.

(6) L. P. Blanchard et P. Legoff, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 89.

(7) E. B. Bradley, M. S. Mathur et C. A. Frenzel, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4325.

(8) C. A. Frenzel et K. E. Blick, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 2715.

(9) B. Beagley, G. H. Eckersley, D. P. Brown et D. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1969, p. 2300.

Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de détermination de la composition chimique d'un corps solide quelconque, en surface ou en profondeur. Application à l'analyse de la couche adsorbée.* Note (*) de MM. **F.-Marcel Devienne** et **Jean-Claude Roustan**, présentée par M. Henri Moureu.

En bombardant un solide de nature quelconque par un jet moléculaire de haute énergie, constitué par exemple par des atomes d'argon à 10 000 eV, il est possible de former des ions à partir des éléments chimiques constituant le solide et de les analyser au moyen d'un spectromètre de masse.

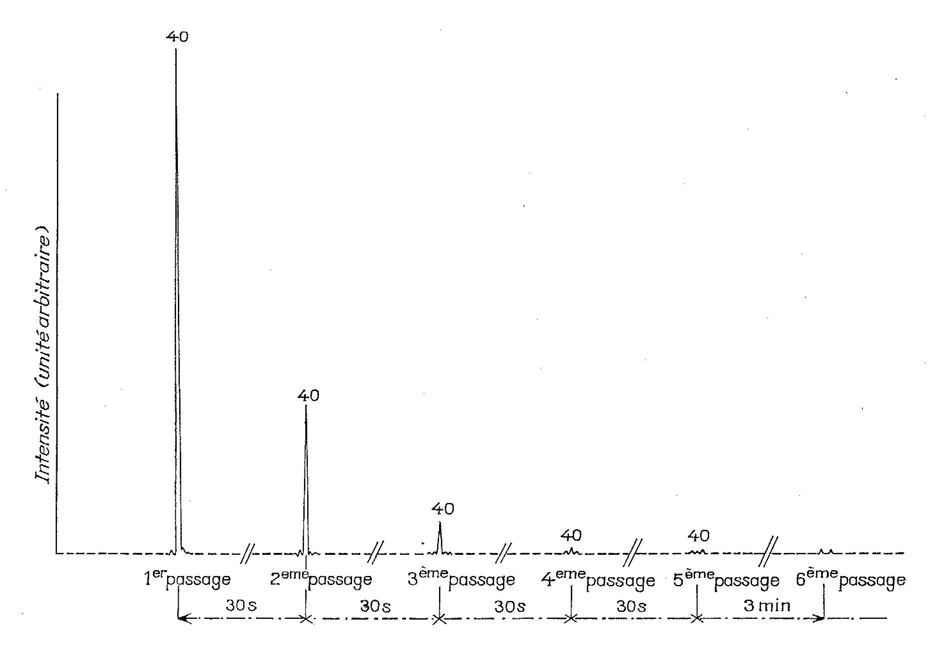


Fig. 1. — Adsorption d'argon sur une surface de cuivre.

La méthode permet d'analyser également les couches de gaz adsorbé; en effet, lorsqu'une couche de gaz asdorbée monomoléculaire ou lacunaire se trouve sur la surface du solide, on observe des ions positifs ou négatifs, formés à partir des atomes constituant cette couche, lorsqu'elle est bombardée par le jet moléculaire. La figure 1 représente la détection d'une fraction de couche monomoléculaire d'argon et son évolution lorsque cette couche est désorbée.

Il est possible, grâce à cette méthode, de déterminer l'existence de couches adsorbées lacunaires dont le taux de recouvrement est nettement inférieur à 1 millième.

Si la pression de l'environnement n'est pas très grande, et si l'intensité et l'énergie du jet moléculaire sont suffisantes, celui-ci produit une désorption rapide de la couche gazeuse et permet de pulvériser le solide avec

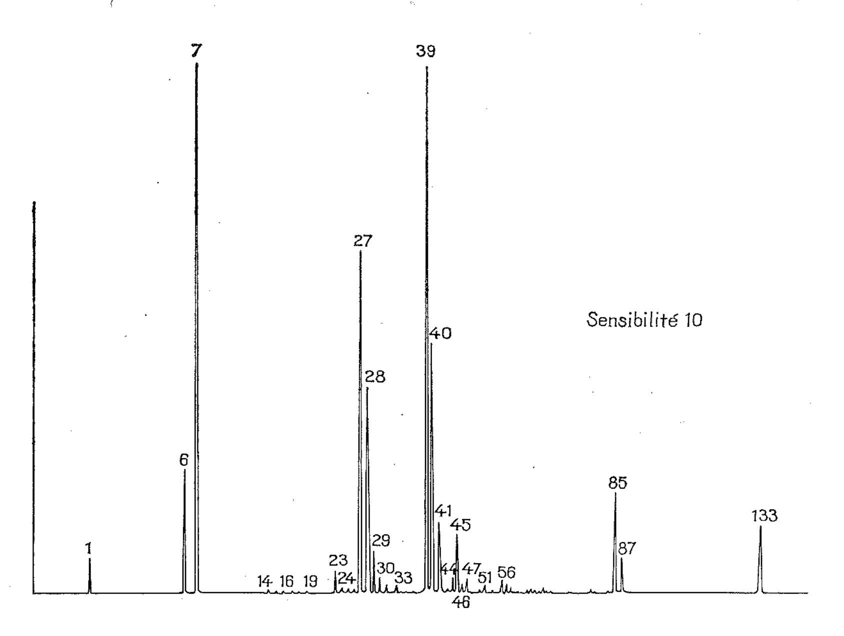


Fig. 2. — Analyse d'une surface isolante (lépidolite de Madagascar).

un taux de pulvérisation qui dépend de la nature du solide, de l'énergie et de la nature du faisceau de neutres, et enfin de son intensité. Parmi les atomes ou molécules arrachés au solide, il existe une certaine proportion d'ions. Ce bombardement permet, en érodant le solide, d'analyser celui-ci en profondeur. En utilisant un jet moléculaire de très faible diamètre, il est donc possible d'analyser un solide quelconque sans le détruire, en produisant, en quelque sorte, un petit forage par le faisceau de neutres, en vue de connaître à différentes épaisseurs la composition du solide. Dans le cas d'un solide non homogène, comme une pierre, il est possible, grâce à un dispositif particulier, de multiplier les points d'analyse ou, le cas échéant, de balayer lentement la surface par un jet moléculaire, de manière à en déterminer la composition suivant la position d'analyse.

L'avantage de la méthode sur celles qui utilisent les ions, est qu'il est possible d'opérer avec n'importe quelle surface. La figure 2 représente, à une sensibilité très faible, les pics que l'on observe en analysant une lépidolite de Madagascar grâce à cette méthode. On voit, en particulier,

que bien que vraisemblablement la teneur en césium soit faible, inférieure à quelques pour-mille, il est très facile de détecter ce corps, et qu'en utilisant une sensibilité 10 000 fois plus grande, ce qui est possible, on pourrait mettre en évidence des traces de césium dans un corps quelconque, à une concentration aussi faible que 10^{-8}.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons la façon dont la méthode, présentée ici, peut être rendue quantitative.

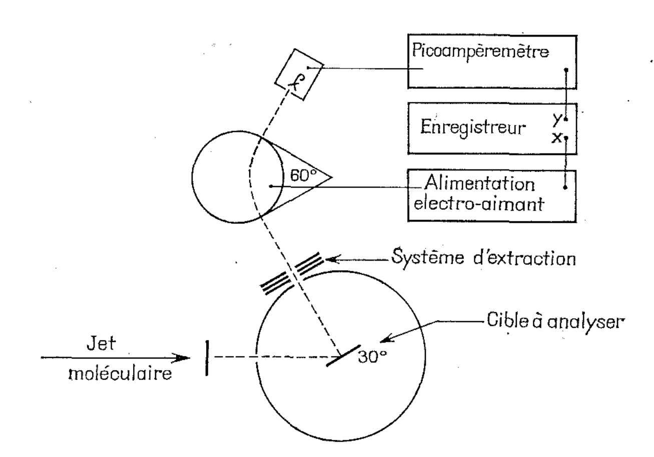


Fig. 3. — Schéma de principe du dispositif utilisé pour l'analyse d'un solide de nature quelconque.

La méthode permet d'ailleurs d'analyser les ions positifs ou négatifs, ce qui est particulièrement intéressant, dans le cas des atomes d'oxygène.

Remarquons enfin que la méthode peut également être appliquée aux liquides, à condition de modifier le dispositif utilisé actuellement, qui est représenté par la figure 3, et à condition également que ces liquides aient une très faible tension de vapeur. Il est possible d'employer le même dispositif en congelant les liquides à une température très basse.

(*) Séance du 5 février 1973.

Laboratoire de Physique moléculaire des Hautes Énergies,
06530 *Peymeinade.*

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Position et intensité des bandes infrarouges* ν (C=O) *et* ν (C=S) *de cétones et de thiocétones en série cyclopropanique.* Note (*) de MM. Claude G. Andrieu, Daniel Paquer et Yves Mollier, présentée par M. Jean Lecomte.

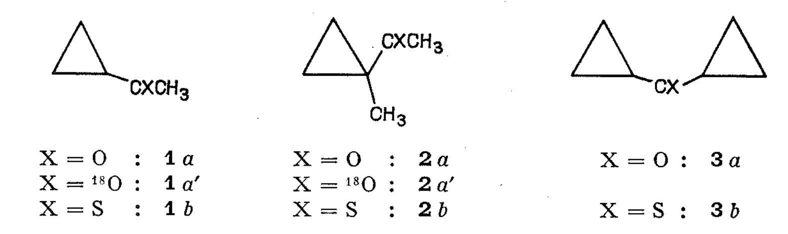
L'examen des spectres infrarouges dans les régions 1600-1750 cm^{-1} et 1100-1300 cm^{-1} de trois cétones cyclopropaniques, des mêmes composés enrichis à l'oxygène 18 et des thiocétones correspondantes montre que :

— le doublet ν (C=O) de l'acétylcyclopropane ne provient pas de la présence de deux conformations;

— la dicyclopropylcétone présente une seule conformation;

— la vibration ν (C=S) est responsable, *en partie*, d'une bande située vers 1280 cm^{-1}.

Afin de préciser l'influence d'un groupe cyclopropyle sur les vibrateurs C=O et C=S, situés en α, nous avons examiné les spectres infrarouges et Raman, dans la région 1100-1700 cm^{-1}, des composés suivants :



La position et la forme des bandes carbonyle seront discutées en fonction de la possibilité d'existence de plusieurs conformations.

Région 1600-1750 cm^{-1}. — Par suite de la barrière de rotation autour de la liaison C (Cy)—C (=O) [5,5 ou 6,1 kcal/mole selon [1]] l'acétylcyclopropane présenterait deux conformations privilégiées [[1] à [5]] :



forme *s-cis* forme *s-trans*

La forme *s-trans*, la moins stable (10 à 30 % selon les méthodes utilisées) serait légèrement gauche selon L. S. Bartell [4].

Dans le spectre de ce composé dissous dans le tétrachloréthylène nous avons observé une bande carbonyle dissymétrique à 1709 cm^{-1} (épaule-

TABLEAU

Spectres infrarouges des cétones et thiocétones

	Région 1650-1750 cm^{-1} X = O					Région 1100-1300 cm^{-1}				
						X = O		X = S		
	$CHCl_3$	C_2Cl_4				CS_2		CS_2		
	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ε	$\Delta\nu_{1/2}$	A′	ν	ε	ν	ε	A′
$CXCH_3$	–	–	–	–	–	–	–	1282	280	7400
	1692	1709	320	20	15000	1254	170	–	–	–
	–	1701	e	–	–	1194	85	1197	70	–
	–	–	–	–	–	1167	145	–	–	–
$COCH_3$, (^{18}O)	–	1674	–	12,5	–	–	–	–	–	–
$CXCH_3$, CH_3	–	–	–	–	–	1287	20	–	–	–
	1688 (e)	1700	e	14	16400	–	–	1276	100	2600
	1681	1694	420	–	–	–	–	1186	105	–
	–	–	–	–	–	1165	f	–	–	–
$COCH_3$, (^{18}O), CH_3	–	1662	–	–	–	–	–	–	–	–
CX	–	–	–	–	–	–	–	1278	100	4600
	1682	1689	340	9,5	11800	–	–	1249	35	–
	1674 (e)	–	–	–	–	1215	55	1198	75	–
	–	–	–	–	–	1184	60	1194	70	–

ε : coefficient d'extinction molaire ($cm^{-1}.m^{-1}.l^{+1}$); A′ : intensité intégrée apparente ($cm^{-2}.m^{-1}.l^{+1}$); $\Delta\nu_{1/2}$: largeur de bande à mi-hauteur (cm^{-1}); e : épaulement; f : bande faible.

ment à 1701 cm^{-1}). En utilisant le chloroforme comme solvant on constate la présence d'une seule bande à 1692 cm^{-1}. De plus le composé enrichi en ^{18}O présente une bande $\nu(C{=}^{18}O)$ bien symétrique à 1674 cm^{-1} (dans C_2Cl_4).

Nous pensions que l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropane pourrait présenter une population plus importante de conformation *s-trans*, en raison de la répulsion des groupes méthyle existant dans la conformation *s-cis*. En fait, on observe un doublet ν (CO) dont le profil est identique dans C_2Cl_4 et

dans $CHCl_3$ (tableau); pour le composé marqué à l'oxygène 18 la bande carbonyle, située à 1662 cm^{-1}, est unique et, bien que très légèrement dissymétrique, ne présente pas l'épaulement important observé pour le ν (C=^{16}O). Ces résultats montrent que, dans cette région du spectre, on ne peut détecter la présence de plusieurs conformations, et, encore moins, évaluer leur population. Seules les largeurs des bandes (12 à 20 cm^{-1}) permettent de deviner la présence de plus d'une conformation.

Dans le cas de la dicyclopropylcétone, la largeur de la bande carbonyle est assez faible et permet de penser que ce composé existe sous une seule conformation. Le faible nombre d'ondes observé (par comparaison avec les deux autres cétones) montre bien l'existence d'une « interaction » entre les groupes cyclopropyle et carbonyle. Toutefois l'intensité observée pour **3** *a* est notablement plus faible que pour **1** *a* et **2** *a*; le phénomène observé ici est donc tout à fait différent de la mésomérie observée pour les cétones aromatiques, phénomène qui, au contraire, augmente notablement l'intensité des raies.

Région 1100-1300 cm^{-1}. — Entre 1100 et 1220 cm^{-1} les vibrations des squelettes carbonés sont responsables de la présence, dans les spectres des cétones, de trois bandes, dont les positions varient d'un composé à l'autre. Les thiocétones **1** *b* et **2** *b* présentent, par contre, deux bandes en des positions très voisines, alors que la thiocétone **3** *b* possède un spectre plus complexe puisqu'on relève la présence de cinq bandes entre 1100 et 1200 cm^{-1}. Ces vibrations du squelette ne sont pas toujours actives en Raman. On observe seulement deux ou trois bandes dans la région 1100-1200 cm^{-1}. Vers 1200 cm^{-1} il apparaît une bande forte très polarisée dans les spectres des cétones et des thiocétones.

Entre 1200 et 1300 cm^{-1} les cétones **1** *a* et **2** *a* possèdent une bande d'absorption située à 1254 et 1287 cm^{-1} en infrarouge. Cette bande est absente en Raman. Les composés thiocarbonylés présentent tous une bande intense, active en infrarouge et en Raman, fortement polarisée située vers 1275 cm^{-1}. La participation de la vibration ν (C=S) à cette bande est très probable. On retrouve dans les trois cas les caractéristiques de la bande attribuée à la vibration ν (C=S) des thiocétones aliphatiques :

— forte intensité en infrarouge et en Raman;

— facteur de polarisation faible (0,1 à 0,2).

L'intensité intégrée de cette bande est du même ordre que celle qui a été observée pour les thiocétones aliphatiques ([6]) et elle varie notablement d'un composé à l'autre. Elle est située à un nombre d'ondes plus élevé que celle des thiones aliphatiques, alors que l'on observe le phénomène inverse pour les bandes carbonyle correspondantes. La même remarque a pu être faite pour les acides alcane carbodithioïques ([7]). Il en résulterait que la « pseudo-conjugaison » observée pour le groupe cyclopropanoyle ne se manifeste pas pour les thiocétones correspondantes.

Les cétones **1** *a* et **3** *a* sont des produits commerciaux. La préparation des thiocétones a été décrite dans (8). M. Yves Noël a donné un échantillon d'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropane.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) M. PÉLISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX, J. F. LABARRE et J. F. TOCANNE, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3271.
(2) J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1040.
(3) J. L. PIERRE, R. BARLET et P. ARNAUD, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 2297.
(4) L. S. BARTELL, J. P. GUILLORY et A. T. PARKS, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3043.
(5) P. L. LEE et R. H. SCHWENDEMAN, *J. Mol. Spectry*, 41, 1972, p. 84.
(6) C. ANDRIEU et Y. MOLLIER, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1573; *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 785.
(7) J. M. BEINER, C. ANDRIEU et A. THUILLIER, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 407.
(8) D. PAQUER et J. VIALLE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1846.

Laboratoire
des Composés thiorganiques,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Complexation entre bases complémentaires* pyrimidiques et puriques : *Confrontation des données de l'absorption infrarouge et de la diffraction X*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Rolland** et **René Freymann**, présentée par M. René Lucas.

L'étude de l'absorption infrarouge (vers 3 000 cm^{-1}) des complexes, 9 Me A-1 Me T, 9 Et A-1 Me U (et 9 Me G-1 Me C) à l'état solide, nous conduit à discuter les schémas d'association déduits de la diffraction X : les distances indiquées par Hoogsteen ne peuvent être retenues; par contre (pour le même cycle à sept chaînons **3** a_{64} **7** a_{37}, les valeurs mesurées par Mathews et Rich sont satisfaisantes.

Le mécanisme des liaisons A—T et G—C (acides nucléiques) avait fait l'objet de nombreuses recherches par diffraction X : Le tableau (et la figure 1) les résume [d'après Sakore, Tavale, Sobell ([6])] en utilisant des notations condensées [([1]), ([2])].

Tableau

[d'après Sakore, Tavale, Sodell ([6])]

9 Me A -1 MeT	**H**	1:1 Monocl.	Hoogsteen	$3a_{64}$ $7a_{37}$	2,881 2,846 2,924
9 Et A -1 Me U	**H**	1:1 Tricl.	Mathews Rich	$3a_{64}$ $7a_{37}$	2,98 2,96 2,83
9 Et A -1 Me5 FU	**H**	1:1 Tricl.	Tomita Katz Rich	$3a_{64}$ $7a_{37}$	2,96 2,78
9 Et A -1 Me5 Br U	**1/H**	Tricl.	Katz Tomita Rich	$\mathbf{3a_{62}}$ $7a_{37}$	3,04 2,80
9 Me A -1 Me5 Br U	**H**	1:1 Tricl.	Baklagine Volkenshtein Kondrashev	$3a_{64}$ $7a_{37}$ $\mathbf{7a_{16}}$	2,98 2,86 3,00
9 Et A -1 Me5IU	**H** **1/CW**	1:2 Monocl.	Sakore Tavole Sobell	$3a_{64}$ $7a_{37}$ $\mathbf{3a_{62}}$ $\mathbf{7a_{31}}$	2,98 2,92 2,82 3,17 2,80
9 Et 8 Br A -1 Me 5 Br U	**1/CW**	1:1 Mono.	Tavale Sakore Sobell	$3a_{62}$ $\mathbf{7a_{31}}$	
9 Et 26 diamino purine -1 MeT	**CW** **1/H**	1:2 Tri.	Sakore Sobell Mazza Kartha	$\mathbf{3a_{64}}$ $7a_{31}$ $\mathbf{3a_{22}}$ $\mathbf{7a_{31}}$	2,99 2,88 2,89 2,99
9 Et 26 diamino purine -1 Me5IU	**1/CW** **H**	1:2 Mono.	Sakore Mazza Sobbel Kartha	$\mathbf{3a_{62}}$ $7a_{31}$ $3a_{64}$ $7a_{37}$	2,87 2,91 2,98 2,83
9 Et 2 Amino purine -1 Me 5 FU	**CW**	1:1 Mono	Mazza Sobell Kartha	$3a_{64}$ $\mathbf{7a_{31}}$	2,88 2,94
9 Et 2 Amino purine -1 Me5 Br U	**CW**	1:1 Mono	Mazza Sobell Kartha	$\mathbf{3a_{64}}$ $\mathbf{7a_{31}}$	2,97 2,80

D'après ce tableau, les dérivés substitués de A—T ou A—U présenteraient deux types de liaison hydrogène :

7 atomes : Modèle « Hoogsteen » **3** a_{64} **7** a_{37} ou « Hoogsteen inversé » **3** a_{62} **7** a_{37}.

6 atomes : Modèle « Crick-Watson » **3** a_{64} **7** a_{31} ou « Crick-Watson inversé » **3** a_{62} **7** a_{31}.

Nous allons montrer que certaines de ces données doivent être révisées à la suite de nos mesures spectroscopiques (*fig.* 2) à 300 et 80 K, sur les complexes 9 Me A-1 Me T et 9 Et- A-1 Me U à l'état solide.

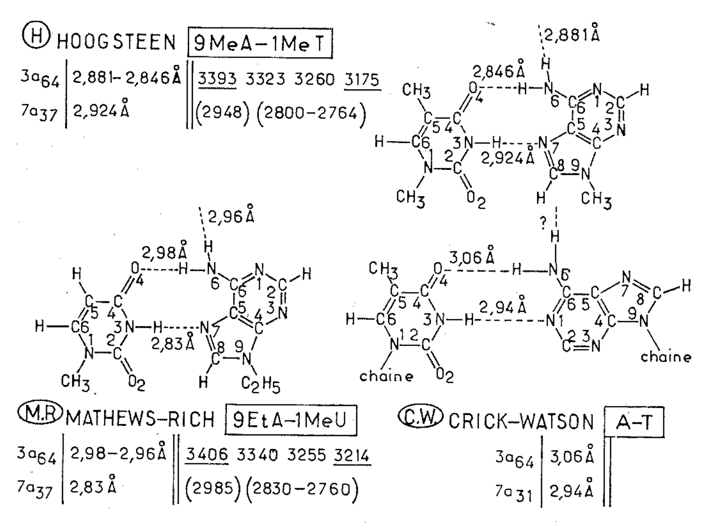


Fig. 1

Sur la figure 3, utilisant divers travaux antérieurs [(1), (2)], nous comparons les différences de fréquences infrarouges $\Delta\nu$ (en cm^{-1}) aux distances d (en Å) déduites des rayons X :

— *Pour la liaison* **3** *a* $\left(-N\begin{smallmatrix}H\ldots O\\ H\ldots O\end{smallmatrix}\right)$ nous portons en ordonnées $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_a$, où ν_0 est la fréquence antisymétrique de $-N\begin{smallmatrix}H\\ H\end{smallmatrix}$ libre (**1** *a*) et ν_a la fréquence antisymétrique de $-N\begin{smallmatrix}H\ldots O\\ H\ldots O\end{smallmatrix}$ lié (**3** *a*); nous les choisissons car, d'après (9), la vibration antisymétrique est moins affectée par les perturbations intra ou intermoléculaires que ν_s ou $(\nu_a + \nu_s)/2$. La courbe **3** *a* que nous obtenons (*fig.* 2) s'écarte peu de celle de Pimentel (10).

— *Pour la liaison* **6** *a* $\left(\rangle N-H\ldots O\right)$ (qui n'intervient d'ailleurs pas dans les complexes étudiés ici) nous utilisons les valeurs que nous avions mesurées et nous les comparons à la courbe de Nakamoto.

— *Pour la liaison* **7** *a* $\left(\rangle N-H\ldots N\right)$ les données expérimentales sont rares (cytosine, purine (Novak)); c'est pourquoi nous leur avons adjoint (sous réserves) la courbe déduite de la formule de Lippincott par J. Le Brumant.

Valeurs ν_0 adoptées pour calculer $\Delta\nu$: urée, 3 548; 9 Et A-1 Me U, 3 527; purine, 3 458; U, 3 395; éthylène imine, 3 338.

Nous tirons les conclusions suivantes :

1° Pour la même structure (**3** a_{64} **7** a_{37}) la figure 1 rassemble les données de la *diffraction* X pour divers complexes. *Seul Hoogsteen propose*

2,846-2,881 Å pour **3** a_{64} et une valeur plus grande, 2,924 Å pour **7** a_{37} de 9 Me A-1 Me T. Mais pour 9 Et A-1 Me U et analogues, les valeurs indiquées par *Mathews*, *Rich*, *etc.*, sont en désaccord avec les précédentes : *Pour* **3** a_{64} *la distance d est toujours supérieure à* **7** a_{37}.

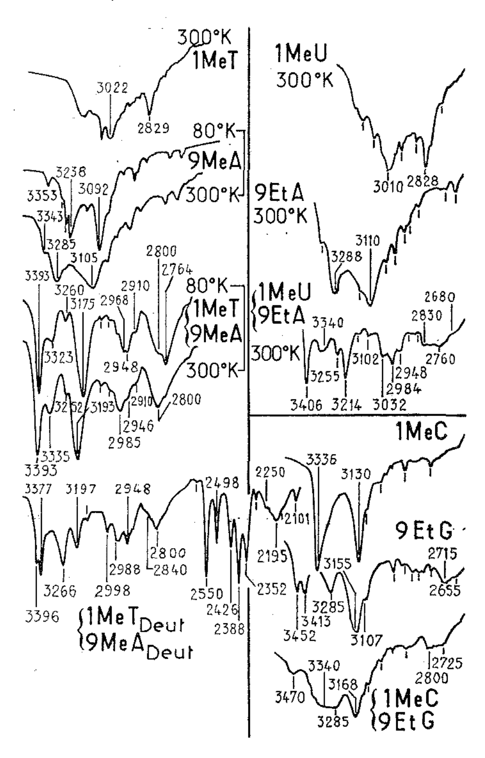


Fig. 2

2° *Or, les spectres infrarouges vers* 3 000 cm^{-1} *de* 9 Me A-1 Me T *et* 9 Et A-1 Me U *sont peu différents* (*fig.* 2). Il est donc nécessaire que les distances —N—H...O (de **3** *a*) ou >N—H...N (de **7** *a*) soient respectivement peu différentes, pour ces deux complexes, *ce qui confirme les valeurs de Mathews et Rich.*

3° Sur la figure 3, pour >N—H...N (**7** *a*) la distance 2,83 Å *de Mathews et Rich s'accorde avec nos résultats pour la cytosine* (*ainsi qu'avec la courbe de Lippincott*); par contre, les valeurs 2,924 (H) et 2,94 Å (C—W) sont trop éloignées.

4° Pour —N<(H...O)(H...O) (**3** *a*) seule la valeur moyenne 2,97 Å de Mathews et Rich est en accord avec nos données.

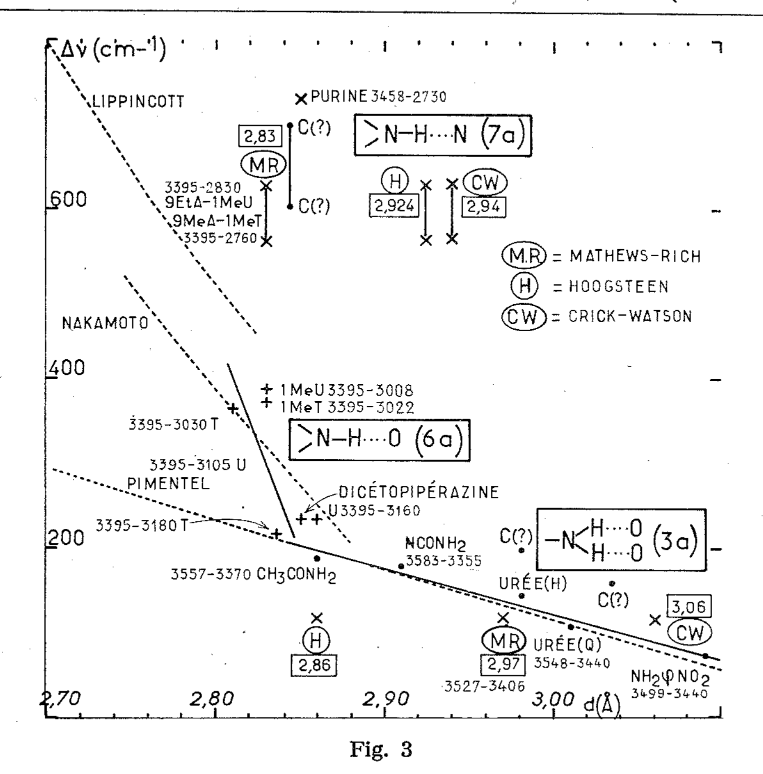


Fig. 3

En résumé, nous n'avons pas interprété les bandes infrarouges faibles de la figure 2 (exemple : 3 335-3 252 de **3** *a*; structure fine de **7** *a*, ...) et nous sommes dans l'impossibilité d'affirmer ou infirmer la *coexistence simultanée d'un cycle à six atomes* du type Crick-Watson pour 9 Et A-1 Me U. Par contre, les bandes infrarouges intenses prouvent *la prépondérance du schéma de cycle à sept atomes* (**3** a_{64} **7** a_{37}) *mais avec les distances proposées par Mathews-Rich et non pas celles proposées par Hoogsteen.*

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. P. Le Rolland et R. Freymann, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 727.
(2) J. P. Le Rolland et R. Freymann, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 827.
(3) Lord et coll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 496.
(4) F. Crick et J. Watson, *Proc. Roy. Soc.*, 223 A, 1954, p. 80.
(5) K. Hoogsteen, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 822 et 19, 1963, p. 907; *Molecular : Association in Biology*, Academic Press, New York, 1968, p. 21.
(5bis) F. S. Mathews et A. Rich, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 89.
(5ter) L. Katz, K. Tomita et A. Rich, *J. Mol. Biol.*, 13, 1965, p. 340.
(6) D. Sakore, S. S. Tavale et H. M. Sobell, *J. Mol. Biol.*, 43, 1969, p. 361.
(6bis) Baklagine, Volkenstein et Kondraschev, *J. Struc. Chim.* (russe), 7, 1966, p. 399.
(7) A. Lautie et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1359.
(8) S. T. King, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1971, p. 165.
(9) D. Brion et M. Jaffrain, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 985.
(10) G.-C. Pimentel et C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 639.
(11) K. Nakamoto, M. Margoshes et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 648.

Physique expérimentale moléculaire,
11, *quai Saint-Bernard,*
Tour 22,
75005 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre la densité de précipitation et la structure atomique des joints de grains : Définition des sites de germination intergranulaires.* Note (*) de MM. **Jean Le Coze**, **Michel Biscondi** et **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

La densité de germination intergranulaire après revenu prolongé est calculée à partir des théories classiques, moyennant quelques hypothèses simples. On utilise un modèle théorique de joints de grains, pour évaluer le nombre des « sites actifs » dans le phénomène de germination, définis comme les sites atomiques d'énergie maximale. Les résultats du calcul permettent de retrouver l'essentiel des faits expérimentaux, notamment, la densité de précipitation élevée dans certaines macles et dans les joints de faible désorientation.

Les théories classiques de la germination permettent de calculer la vitesse de germination J (t), au cours d'un maintien isotherme à la température T, entre le temps $t = 0$ et le début du régime stationnaire ([1]). Lorsque t est très grand devant le temps d'incubation τ, on sait que la vitesse de germination tend vers zéro, mais il n'existe, à notre connaissance, aucune expression de J (t).

Première hypothèse. — Nous supposons que J (t) peut se décrire correctement, lorsque $t \gg \tau$, par

(1) $$J(t) = J_S \exp\left(1 - \frac{t}{\tau}\right).$$

Dans cette expression, J_S représente la vitesse de germination en régime stationnaire.

A partir de cette formule nous calculons un nombre « idéal » de germes N*, formés au bout d'un temps infini :

(2) $$N^* = \int_{\tau}^{\infty} J(t)\, dt = J_S\, \tau.$$

En utilisant des expressions classiques de J_S et τ ([1]), on obtient

$$N^* = A N_0 \frac{n_k^2}{\Delta G_k^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^0}{k\,T}\right).$$

A est une constante; N_0, « nombre de sites de germination », sera défini plus loin; n_k représente le nombre d'atomes de soluté contenus dans un germe de taille critique; ΔG_k^0 est l'énergie d'activation de la germination; le terme $k\,T$ a son sens habituel.

Le calcul de n_k et ΔG_k^0 nécessitant de connaître la forme des germes, pour simplifier, nous faisons une deuxième hypothèse.

DEUXIÈME HYPOTHÈSE. — Nous supposons que les germes sont sphériques. Il est alors possible d'exprimer N^* en fonction de la variable $u = (4\gamma - \gamma_g)^3$, où γ est l'énergie libre de l'interface précipité-matrice (supposée constante) et γ_g l'énergie libre du joint de grains. On trouve

$$N^* = KN_0\, u \exp(-bu). \tag{3}$$

K et b sont fonctions de l'alliage étudié mais indépendants du joint considéré.

Dans un monocristal, où tous les sites atomiques ont la même énergie, N_0 représente le nombre de sites par unité de volume. Dans les joints,

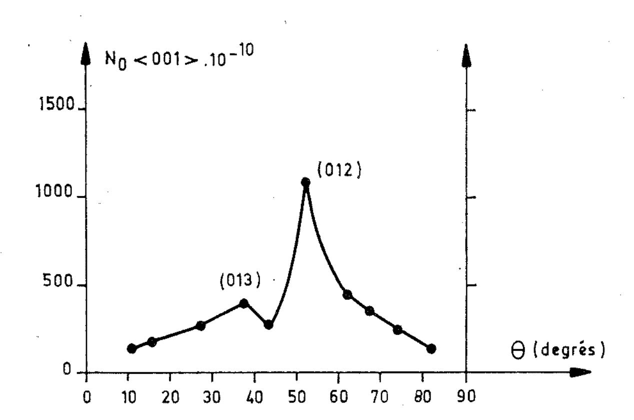


Fig. 1. — Nombre de sites atomiques d'énergie maximale (rapporté à une surface de 1 mm²) dans les joints symétriques d'axe ⟨ 001 ⟩, en fonction de la désorientation des réseaux.

la signification de N_0 reste incertaine : on considère, en général, que N_0 est le nombre total de sites atomiques par unité de surface de joint ([1]). Cette dernière définition nous semble incorrecte, dans la mesure où l'énergie n'est pas répartie uniformément sur les sites intergranulaires.

Le calcul de la structure des joints de grains [([2]), ([3])] fournit l'énergie ε_i de chaque site intergranulaire à 0K et l'énergie libre des joints, γ_g, à toute température. Chaque joint présente un spectre ε_i discontinu, limité par une valeur maximale ε_M (J), variable d'un joint à l'autre. Ces résultats permettent de définir N_0 de la façon suivante :

TROISIÈME HYPOTHÈSE. — N_0 est, par unité de surface de joint, le nombre de sites atomiques dont l'énergie est voisine de la valeur maximale ε_M (J). A titre d'exemple, nous avons choisi les sites appartenant à l'intervalle limité par ε_M (J) et 0,99 ε_M (J).

La figure 1 montre, dans le cas de l'aluminium, la variation de N_0 en fonction de la désorientation des réseaux, pour des joints symétriques de flexion autour d'un axe ⟨ 001 ⟩.

Pour confronter à l'expérience cet ensemble de résultats théoriques, (calcul de N^* et définition de N_0), nous disposons des mesures de densité de précipitation intergranulaire, faites après trempe (à partir de 540°C) et revenu (1 h à 345°C) de bicristaux orientés d'aluminium-cuivre [(4), (5)]. Le temps de maintien à 345°C étant très grand devant le temps d'incubation τ, il semble justifié de représenter la grandeur N^* calculée par la densité de précipitation N mesurée.

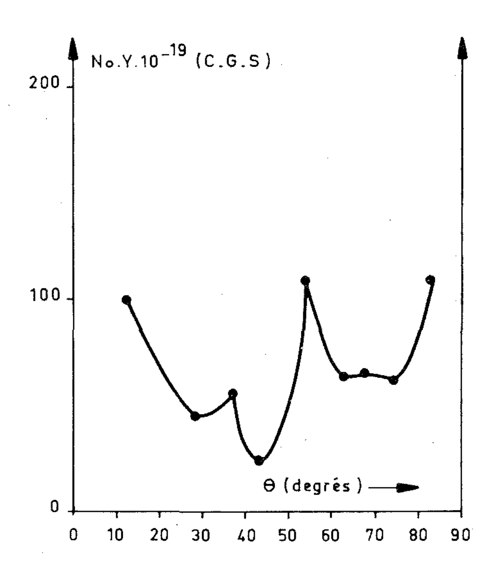


Fig. 2. — Fonction $N_0\, y$, proportionnelle au nombre idéal de germes N^* dans les joints symétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$.

Nous remplaçons, dans la formule (3), N^* par les valeurs expérimentales N, et nous comparons la variation du rapport $\Delta = N/N_0$, à la courbe représentative de $y = u \exp(-bu)$, en prenant comme variable l'énergie libre intergranulaire γ_g. Ces fonctions Δ et y, proportionnelles d'après le calcul précédent, présentent un maximum que nous utilisons pour déterminer l'ordre de grandeur des constantes inconnues b et γ intervenant dans l'expression de y. La comparaison des deux courbes Δ et y est relativement grossière, car les valeurs numériques disponibles pour N_0 et γ_g se rattachent à l'aluminium pur [(2), (3)], alors que N a été mesuré dans un alliage à 3,5 % de cuivre dans l'aluminium [(4), (5)].

Connaissant b et γ, il devient possible d'obtenir, à la constante K près, les valeurs numériques de N^* pour chacun des joints dont on connaît N_0 et γ_g. La figure 2 montre le résultat de ce calcul, où le produit $N_0\, y$, proportionnel à N^*, a été porté en fonction de l'angle de désorientation des joints symétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$.

On constate que cette courbe reproduit assez bien les variations mesurées de la densité de précipitation ([4]) : un maximum relatif très net dans la macle (012) et une croissance notable dans les joints de faible désorientation. Dans ce dernier cas, on remarquera que N^* malgré la diminution du nombre de sites N_0, quand $\theta < 20^o$ et $\theta > 70^o$ (*fig.* 1), croît très nettement (*fig.* 2).

Les mêmes constatations peuvent se faire sur les joints d'axe $\langle 011 \rangle$ où N^* présente deux maximums accusés dans les macles (111) et (113), en accord avec les mesures de N ([4]) et sur certains joints asymétriques, où les variations de densité de précipitation ([5]) et de N^* sont semblables.

La bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques montre le bien fondé du calcul présenté et justifie la définition des sites de germination, proposée dans la troisième hypothèse faite ci-dessus.

(*) Séance du 26 février 1973.

([1]) K. C. Russel, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 1123.
([2]) G. Hasson, *Thèse*, Paris, 1972.
([3]) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi et C. Goux, *Surface Science*, 31, 1972, p. 115.
([4]) J. Le Coze, M. Biscondi et C. Goux, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 479.
([5]) J. Le Coze et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1225.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouveaux aspects de la fatigue des fibres textiles.* Note (*) de M. **Richard A. Schutz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des trois mécanismes probables régissant la fatique des fibres textiles conduit à une théorie, selon laquelle ces trois mécanismes sont régis chacun par une loi de Weibull généralisée, correspondant à un graphe en trois tronçons de pentes caractéristiques.

Les fibres textiles sont des substances macromoléculaires semi-cristallines, présentant une structure fibrillaire. De la transition brutale entre les domaines fortement organisés et les domaines amorphes et de l'arrangement fibrillaire se déduit une texture, traduite par une distribution (en tailles, de l'ordre du nanomètre) de microfissures, de micropores, de microcavités, de microvacuoles; certaines d'entre elles, sont dites « craquelées », c'est-à-dire qu'elles sont traversées par quelques microfibrilles.

Selon notre hypothèse de travail, quelle que soit son origine : chimique, thermique ou mécanique, la sollicitation répétée (fatigue), engendre des centres de concentration de contraintes, notamment aux interfaces cristallines (voire fibrillaires) — amorphes où se localisent l'essentiel des déformations. En appui à cette hypothèse nous avons pu vérifier que dans le cas de la laine ([1]), la mise sous tension d'une fibre ne modifie pas les réseaux « cristallins », contrairement à ce qui est généralement admis ([2]).

Sous l'effet des contraintes, les parties amorphes améliorent leur organisation : dans le désordre initial il existe des repliements de macromolécules autour de nombreux petits « vides » ou « trous »; du fait des contraintes il y a réorganisation : tout se passe comme si les petits trous migraient et se regroupaient en trous plus gros, en formant ainsi des microcavités au sein de la matière textile, ou éventuellement des microfissures en surface.

La répétition fréquente, ou même le maintien de la sollicitation, accentue progressivement cette évolution. Ainsi, même sans changement apparent de volume total de « vides », on doit s'attendre du fait de la fatigue, à l'apparition de microfissures, micropores et microcavités de tailles plus importantes que celles se trouvant initialement et ceci au détriment de ces dernières.

De plus, lors de répétitions fréquentes de la sollicitation fatiguant le matériau, l'énergie due au frottement intérieur ne pouvant être dissipée totalement — (mauvaise conductibilité thermique) — peut provoquer la rupture de macromolécules plus particulièrement au niveau des « craquelures » comme le confirme la formation de radicaux libres. Par ailleurs, dans tous les cas de fatigue, l'initiation de la fracture se fait au

niveau d'un « défaut » : fissure, faille ou cavité, existant initialement ou créés au cours de la fatigue.

La croissance rapide de fissures, failles et cavités se fait si la concentration de contraintes à une commissure, atteint un seuil critique : cette concentration est d'autant plus importante que le défaut est plus grand et que les contraintes de charge sont plus élevées.

Si l'on a affaire à des fissures déjà importantes initialement, l'exercice de la sollicitation peut de suite conduire à une concentration de contraintes supérieure au seuil critique : la fissure initie une fracture rapidement catastrophique (premier mécanisme possible).

Si la fatigue a engendré progressivement et au hasard de la structure un regroupement de « petits trous » en une cavité suffisamment importante pour obtenir une concentration de contraintes critique et, par suite, une croissance allant jusqu'à rencontre d'une fissure, alors sera aussi initiée une fracture catastrophique (deuxième mécanisme possible).

Enfin si la fatigue prolongée provoque la formation de nombreuses cavités ou fissures (regroupement de « petits trous », rupture des macromolécules des craquelures) leur multiplication correspond à un affaiblissement généralisé, pour lequel il est fort probable que deux cavités (ou vacuoles craquelées) se rejoignent au cours de leur croissance en atteignant ainsi brutalement la taille critique pour initier la fracture catastrophique (troisième mécanisme possible).

En fonction du niveau de sévérité de la fatigue chacun des trois mécanismes se manifestera plus ou moins rapidement.

En vérification expérimentale de ces hypothèses de travail, considérons en l'aspect statistique. Ainsi sur un grand nombre d'éprouvettes (de fibres, de fils, de tissus, etc.) de taille identique et fatiguées de la même manière (ensemble, ou successivement), on peut observer la répartition statistique des ruptures suivant les trois mécanismes :

On peut ainsi étudier [3] en fonction du temps t l'évolution du « taux instantané de défaillance » : $h(t)$ (proportion de « défaillants » par rapport aux « survivants » à l'instant t, soit $h(t) = d\text{F}(t)/1 - \text{F}(t)$; avec $\text{F}(t)$, proportion cumulée de défaillants au temps t.

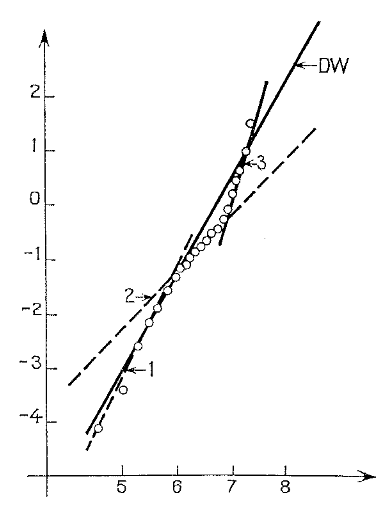
Selon le premier mécanisme, $h_1(t)$ deviendrait d'autant plus faible que la durée t de la sollicitation est plus grande. Selon le deuxième, $h_2(t)$ devrait être indépendante de t. Selon le troisième, $h_3(t)$ devrait croître fortement avec t, après un temps t_3, nécessaire pour obtenir la quantité critique de cavités.

La forme généralisée de la loi de Weibull semble particulièrement convenir au cas de la fatigue des textiles [4]. En désignant par $\text{R}(t) = 1 - \text{F}(t)$, la proportion de « survivants » au bout du temps t, on aura pour le premier mécanisme : $\text{R}_1(t) = \exp - [(t - t_1)/a]^{b_1}$ où a correspond à la durée d'un cycle, t_1 le temps à partir duquel le premier

mécanisme peut se manifester par une rupture (en général t_1 est pratiquement nul), b_1 un paramètre compris entre 0 et 1, pour que le taux instantané de défaillance $h_1(t)$ soit décroissant avec le temps. Pour le second mécanisme $R_2(t) = \exp - [(t - t_2)/a]^{b_2}$ où t_2, le temps à partir duquel le second mécanisme peut se manifester; t_2 peut être nul, et b_2 est égal à 1 pour que $h_2(t)$ soit constant; pour le troisième mécanisme,

$$R_3(t) = \exp - [(t - t_3)/a]^{b_3}$$

où t_3 n'est généralement pas nul et b_3 supérieur à 1 pour que $h_3(t)$ croisse avec le temps t_3.



Représentation d'une fatigue par abrasion de filés de coton : en ordonnées : ln ln [1 R (t)], en abscisses : ln (t) (t : nombre de cycles d'abrasions répétés à fréquence constante : 0,5 Hz).

1 : droite de Weibull correspondant aux deux premiers mécanismes simultanés;
2 : droite de Weibull correspondant au deuxième mécanisme seul;
3 : droite de Weibull correspondant à l'apparition du troisième mécanisme;
D_W : droite de Weibull classique, obtenue par lissage à partir de l'ensemble des points sans distinction des mécanismes élémentaires.

En représentant ln ln $[R(t)]^{-1}$ en fonction de ln $(t - t_i)$ pour chacun des mécanismes on doit obtenir une droite de pente inférieure à 1 pour le premier mécanisme, de pente égale à 1 pour le deuxième mécanisme, de pente supérieure à 1 pour le troisième, si chacun de ces mécanismes peut être saisi individuellement. Comme en pratique, $t_1 = 0 = t_2$, la durée de la manifestation du premier mécanisme est limitée, et le troisième mécanisme ne se manifeste qu'après un temps t_3, on doit s'attendre par cette représentation à un graphe à trois pentes successives :

> 1, car $h_{1,2} = h_1 + h_2$ (les mécanismes 1 et 2 concomitants);
$= 1$ (seul le deuxième mécanisme joue);
> 1 (troisième mécanisme seul ou avec le deuxième).

Expérimentalement, si le nombre d'éprouvettes est suffisant, on retrouve systématiquement les trois tronçons de droite selon les prévisions de la théorie. En fait, les résultats donnés par différents auteurs [(5), (6)] concernant la fatigue de textiles, confirment notre théorie. Il est à remarquer que jusqu'à présent, les représentations en coordonnées selon Weibull, de la tenue à la fatigue trouvées dans les publications « textiles » sont lissées selon une droite « moyenne », dite de Weibull, sans tenir compte des trois tronçons pourtant facilement discernables si le nombre de résultats est suffisant.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) R. A. Schutz et J. R. Blin, *Appl. Pol. Symp.*, n° 18, 1971, p. 1131-1141.
(2) W. Kast, chap. 7 de la monographie de H. H. Stuart, *Physik der Hochpolymeren*, 4, 1956, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
(3) E. Morice, *Rev. Stat. appl.*, 14, n° 1, 1966, p. 45-126.
(4) A. Barella, *Text. Ind.*, 68 (7), 1966, p. 495-501.
(5) A. Barella, *Ann. Sci. Text. Belges*, 8 (3), 1966, p. 73-99.
(6) M. Bona et A. Barella, *Laniera*, 81, n° 1, 1966, p. 13-22.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire textile,
École Supérieure de Chimie
de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse-Cedex*
et
École Supérieure
des Industries textiles
de Mulhouse,
3, *quai des Pêcheurs,*
68200 *Mulhouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'azote sur le paramètre et sur les propriétés mécaniques du vanadium.* Note (*) de MM. **Gérard Nouet** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le domaine de la solution solide, le paramètre et le module d'Young varient linéairement avec la teneur en azote. Pour la dureté Vickers, cette relation linéaire n'est vérifiée que pour les concentrations supérieures à 0,6 % en poids d'azote.

Les propriétés mécaniques du vanadium comme celles des autres métaux cubiques centrés du groupe V *a* sont très sensibles à la présence des éléments interstitiels : hydrogène, azote, oxygène et carbone.

Ainsi récemment, Elssner et Horz [(1), (2), (3)] ont mesuré la variation des propriétés mécaniques du vanadium, du niobium et du tantale pour des concentrations en azote et en oxygène comprises entre 0,1 et 1 at .%. De même, d'assez nombreux travaux ont été consacrés notamment à l'étude de la variation de la température de transition ductile-fragile [(4) à (8)].

Cependant, la difficulté de préparer du vanadium de très haute pureté et de déterminer avec une grande précision la teneur des éléments interstitiels conduit à une assez grande dispersion des résultats.

Ce travail porte sur l'évolution de la dureté Vickers et du module d'Young du vanadium en fonction de la concentration en azote (9).

Le vanadium utilisé, 99,90 %, contient comme impuretés principales : C, 150.10^{-6}; H, 3.10^{-6}; N, 50.10^{-6}, O, 200.10^{-6}.

Les échantillons sont recuits par chauffage haute fréquence à 1400°C sous un vide de 10^{-6} torr. L'introduction des quantités connues d'azote est effectuée à 1200°C. Les échantillons sont ensuite homogénéisés à 1300°C pendant 3 h et finalement refroidis par rayonnement.

La teneur en azote est obtenue par mesure pondérale et vérifiée par dosage chimique et extraction des gaz occlus.

L'ensemble des compositions étudiées se situe dans le domaine de la solution solide d'azote dans le vanadium, dont la limite supérieure est égale à 2,40 % en poids d'azote (9). Cette valeur est sensiblement la même que celle donnée par Horz (10) mais nettement inférieure à celle qui a été déterminée par Henry, O'Hare, Mc Cune et Krug (11) : 2,95 % en poids d'azote.

La relation entre paramètre et composition est linéaire selon l'équation :

$$a = 3,027 + 0,010 \quad (\% \text{ poids } N_2),$$

Henry, O'Hare, Mc Cune et Krug [11] trouvent comme coefficient angulaire de cette droite une valeur légèrement supérieure et égale à 0,014 alors que l'extrapolation à une concentration nulle en azote donne des valeurs très voisines : 3,027 et 3,026 Å pour ces auteurs.

L'examen métallographique confirme bien par ailleurs, que ce domaine est uniquement monophasé.

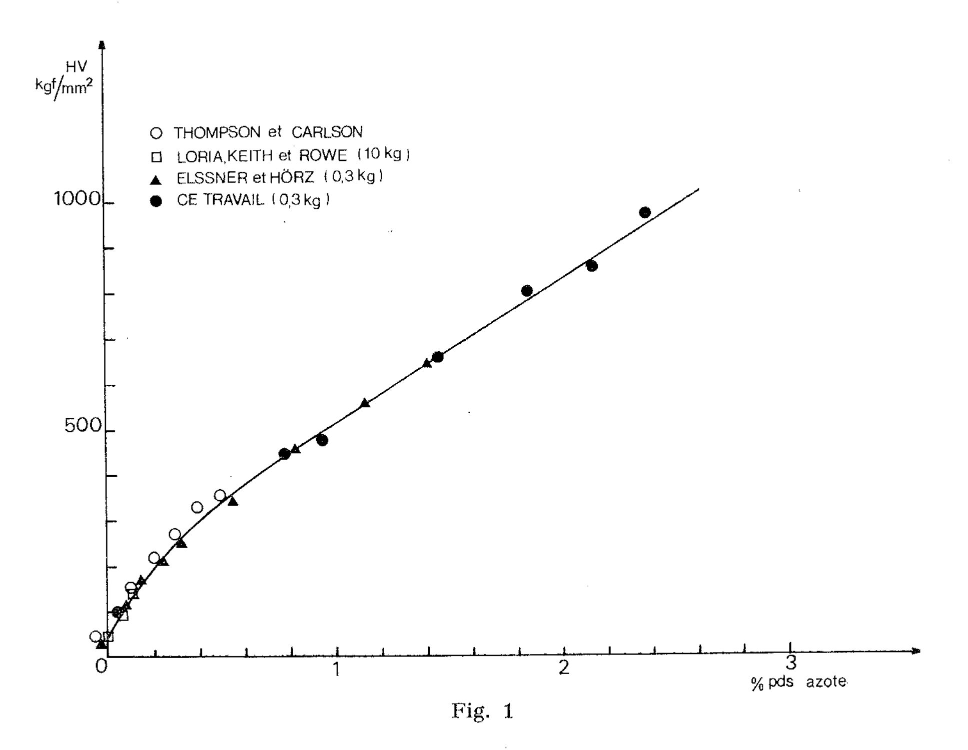


Fig. 1

La figure 1 montre la variation de la dureté Vickers du vanadium en fonction de la composition en azote. Pour chaque composition, la faible dispersion des mesures obtenues confirme l'homogénéité de chaque échantillon et la reproductibilité des conditions de préparation. Pour les compositions qui avaient fait l'objet de mesures antérieures, les valeurs obtenues concordent bien avec les résultats publiés.

L'insertion d'azote provoque donc une augmentation très sensible de la dureté et pour des concentrations supérieures à 0,6 % en poids d'azote, l'augmentation est linéaire.

Les mesures correspondant aux faibles concentrations donnent par extrapolation pour une concentration nulle, une valeur de 50 kgf/mm², valeur identique à celle trouvée par Beale et Arsenault [12].

Les essais de flexion ont porté sur le vanadium métallique et sur des plaquettes de compositions comprises entre 0,80 et 2,40 % en poids d'azote.

Dans le cas du vanadium métallique, les courbes contrainte-déformation manifestent clairement les deux domaines élastiques et plastiques. Par contre, le comportement des solutions solides étudiées demeure uniquement élastique jusqu'à la fracture. Les résultats obtenus par Elssner et Horz [(1), (2), (3)] sur la variation linéaire de la limite élastique sont relatifs à des solutions nettement plus diluées en azote, au maximum 0,33 % en poids d'azote.

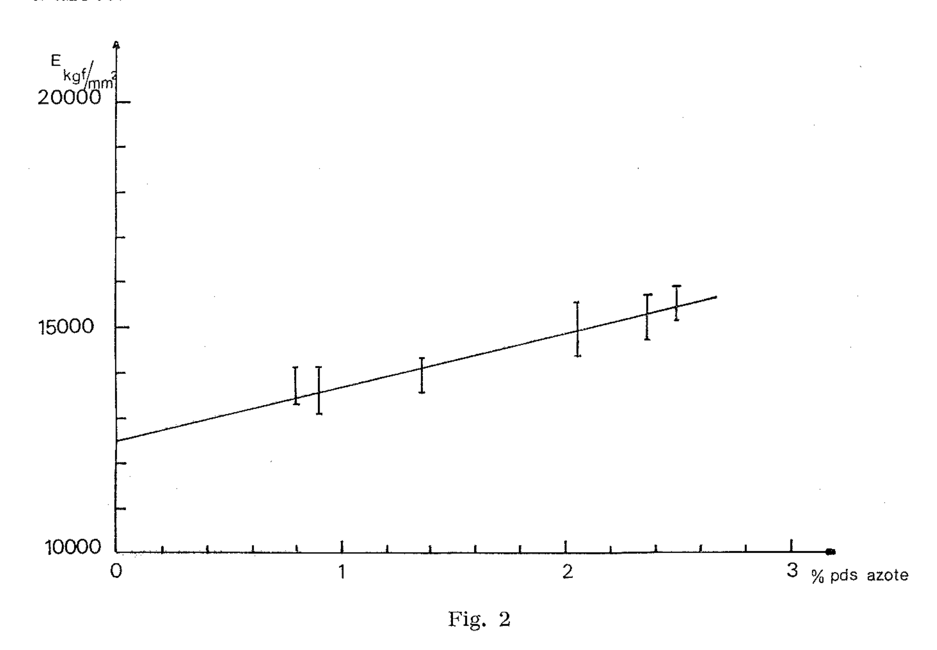


Fig. 2

Pour le vanadium métallique, le module d'Young mesuré est de 12 500 ± 100 kgf/mm², valeur très comparable à celle de Loria, Keith, et Rowe (6) : 13 000 kgf/mm². La variation du module d'Young en fonction de la teneur en azote peut être représentée par une formule linéaire :

$$E = 12\,500 + 1200\ (\%\ \text{poids}\ N_2) \quad (\textit{fig. } 2),$$

ce qui correspond à une assez faible augmentation de la valeur de ce module dans tout le domaine de solution solide.

La valeur de la contrainte à la rupture ne présente pas de variation systématique en fonction de la concentration en azote, ce qui est normal étant donné le caractère intergranulaire de la fracture observée par microfractographie.

On peut enfin remarquer que la disparition du domaine plastique dans les expériences de flexion correspond aux teneurs en azote pour lesquelles la variation de la dureté devient fonction linéaire de la concentration en azote.

Actuellement, l'étude des propriétés mécaniques se poursuit dans le domaine biphasé qui fait suite à la solution solide et qui correspond à l'apparition de phases quadratiques caractérisées par des phénomènes d'ordre sur les atomes d'azote.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) G. Elssner et G. Horz, *Z. Metallkunde*, 62, 1971, p. 217.
(2) G. Elssner et G. Horz, *J. Less Common Metals*, 23, 1971, p. 237.
(3) G. Elssner et G. Horz, *J. Less Common Metals*, 21, 1970, p. 451.
(4) R. W. Thompson et O. N. Carlson, *J. Less Common Metals*, 7, 1964, p. 321.
(5) R. W. Thompson et O. N. Carlson, *J. Less Common Metals*, 9, 1965, p. 354.
(6) E. A. Loria, G. H. Keith et E. A. Rowe, *Bur. Mines Rept. Invest.*, 6716, 1965, 31 pages.
(7) D. R. Mathews, G. H. Keith et E. A. Loria, *Bur. Mines Rept. Invest.*, 6628, 1965, 14 pages.
(8) E. A. Loria, *J. Less Common Metals*, 10, 1966, p. 296.
(9) G. Nouet, *Thèse Doctorat d'État*, Caen, mars 1972.
(10) G. Horz, *Z. Metallkunde*, 62, 1971, p. 208.
(11) J. L. Henry, S. A. O'Hare, R. A. Mc Cune et M. P. Krug, *J. Less Common Metals*, 25, 1971, p. 39.
(12) H. A. Beale et R. J. Arsenault, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 3355.

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle,
U. E. R. de Sciences,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffraction X et analyse thermique du malonate neutre d'ammonium.* Note (*) de MM. **François Charbonnier** et **Yves Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Le malonate neutre d'ammonium $(NH_4)_2C_3H_2O_4$ cristallise dans le système monoclinique avec une maille P : $a = 10,047 \pm 0,011$ Å; $b = 7,597 \pm 0,009$ Å; $c = 4,130 \pm 0,006$ Å; $\beta = 93,92 \pm 0,15°$. Au cours de la thermolyse, sous atmosphère inerte, il apparaît le sel acide $NH_4HC_3H_2O_4$ mais on n'observe aucune formation d'acide malonique.

Le malonate neutre d'ammonium est connu depuis longtemps [(1), (2)], mais ses propriétés physicochimiques semblent avoir été peu étudiées mise à part une détermination de sa masse volumique (3).

Ce sel est préparé ici par action contrôlée de l'ammoniaque sur l'acide malonique (0,5 mole dans 600 cm^3 d'eau). En fin de réaction la solution est légèrement acide; sa concentration lente à température ambiante conduit à la précipitation du sel solide sous forme d'amas de cristaux en lamelles allongées, incolores et translucides. Assez hygroscopique, le sel obtenu doit être conservé à l'abri de l'air humide. Il est insoluble dans l'éthanol pur. L'analyse chimique indique un composé anhydre :

	C %	H %	N %
Calculé	26,08	7,29	20,28
Observé	26,18	7,19	20,12
	26,08	7,03	20,23

Le spectre d'absorption infrarouge présente les bandes caractéristiques du groupement $-COO^-$. Celles du groupement —COOH sont absentes.

Étude radiocristallographique. — Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg (strate $n = 0$ et strate $n = 1$) sont effectués avec la radiation K_α du cuivre sur des fragments monocristallins autour de l'axe d'allongement des lamelles (axe $\vec{c}$). Ces cristaux sont protégés par un enrobage de collodion. Toutes les taches observées sont expliquées par une maille monoclinique; les indices $h\,k\,l$ trouvés sont significatifs du mode P.

Des diagrammes de poudre en chambre de Guinier (λ CuK_{α_1}) sont effectués avec étalon interne d'aluminium. L'indexation (tableau) est réalisée à partir des valeurs approchées des paramètres obtenues par étude des cristaux.

TABLEAU

Diagramme en chambre de Guinier $2\pi R = 360$ mm; $\lambda(CuK_{\alpha_1}) = 1{,}54051$ Å.

$$10^5 \sin^2 \theta_c = 3\,494{,}5\,h^2 + 1028\,k^2 + 590{,}5\,l^2 + 196\,hl.$$

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs.)	$10^5 \sin^2 \theta$ (calc.)	*h*	*k*	*l*
f^+....	1 624 ± 11	1 618	0	1	1
F....	2 346 ± 13	2 362	0	0	2
f.....	3 382 ± 16	3 390	0	1	2
F....	3 497 ± 16	3 494	1	0	0
m^+...	4 522 ± 18	4 522	1	1	0
m^+...	4 699 ± 18	4 702	0	2	1
F....	4 929 ± 19	4 917	$\bar{1}$	1	1
m....	5 304 ± 20	5 314	0	0	3
		5 309	1	1	1
F....	5 473 ± 20	5 464	$\bar{1}$	0	2
F....	6 248 ± 21	6 248	1	0	2
m^+...	6 350 ± 21	6 342	0	1	3
m^+...	6 490 ± 21	6 474	0	2	2
		6 492	$\bar{1}$	1	2
m^+...	7 272 ± 23	7 276	1	1	2
m^+...	7 621 ± 23	7 606	1	2	0
F....	8 009 ± 24	8 001	$\bar{1}$	2	1
f^+....	8 404 ± 24	8 393	1	2	1
m....	9 269 ± 25	9 252	0	3	0
		9 249	$\bar{1}$	1	3
m^-...	9 429 ± 25	9 448	0	0	4
		9 426	0	2	3
m^-...	9 593 ± 26	9 576	$\bar{1}$	2	2
m^-...	9 856 ± 26	9 842	0	3	1
m^-...	10 354 ± 27	10 360	1	2	2
	10 415 ± 27	10 425	1	1	3
tf^-...	10 489 ± 27	10 476	0	1	4
f^+....	11 611 ± 28	11 614	0	3	2
f^+....	12 165 ± 29	12 158	$\bar{1}$	0	4
f^+....	12 363 ± 29	12 333	$\bar{1}$	2	3
m^-...	12 741 ± 29	12 746	1	3	0
m....	13 160 ± 30	13 186	$\bar{1}$	1	4
		13 140	$\bar{1}$	3	1
f.....	13 561 ± 30	13 509	1	2	3
		13 560	0	2	4
		13 532	1	3	1
f.....	13 719 ± 30	13 726	1	0	4
m....	13 978 ± 30	13 978	2	0	0
f.....	14 567 ± 31	14 566	0	3	3
f.....	14 728 ± 31	14 762	0	0	5
		14 754	1	1	4
		14 716	1	3	2
tf....	15 020 ± 31	15 006	2	1	0
f.....	15 219 ± 31	15 204	$\bar{2}$	1	1

+ 29 raies indexées jusqu'à $\sin^2 \theta = 0{,}314$.

Les paramètres de la maille monoclinique P ont pour valeurs précises :

$$a = 10{,}047 \pm 0{,}011 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}597 \pm 0{,}009 \text{ Å},$$
$$c = 4{,}130 \pm 0{,}006 \text{ Å},$$
$$\beta = 93{,}92 \pm 0{,}15 \text{ Å},$$

soit

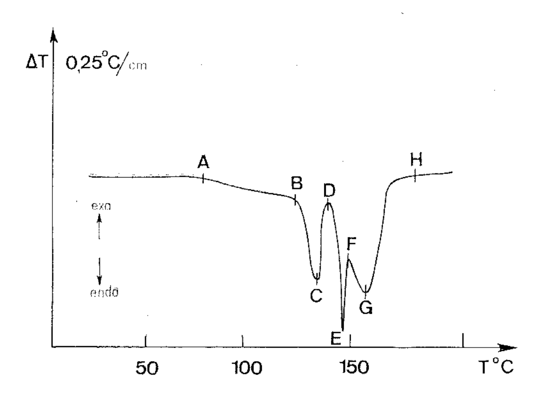
$$V = 314{,}5 \pm 1{,}2 \text{ Å}^3.$$

Compte tenu de la masse volumique déterminée par Biltz et Baltz [3], on trouve deux unités formulaires $(NH_4)_2C_3H_2O_4$ par maille.

Une vingtaine de raies, faibles ou très faibles, restent inexpliquées dans la maille monoclinique décrite. Elles ne correspondent ni au sel acide, ni à l'acide malonique, dont on pourrait supposer la formation par perte d'ammoniac. Comme l'intensité de ces raies augmente avec la durée d'exposition du sel à l'air tandis que les raies du composé anhydre s'estompent puis disparaissent, on peut admettre la formation d'un hydrate. Des travaux sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

ÉTUDE DE LA THERMOLYSE. — Une étude du sel chauffé sur bloc Maquenne met en évidence d'abord un départ d'ammoniac, puis une fusion, accompagnée d'un dégagement d'ammoniac et d'acide acétique, enfin l'absence de résidu solide.

La figure représente la thermolyse suivie par ATD. Les effets endothermiques sont situés sur un faible intervalle dans l'échelle des températures. En A débute le départ d'ammoniac. En D et F, le produit obtenu présente dans son spectre d'absorption infrarouge les bandes des groupes —COOH (aux environs de 1750 cm^{-1} en particulier) et COO^-. Il est cristallisé, mais son diagramme de poudre diffère de celui du sel neutre



V = 2°C/mn; *m* = 5 mg; milieu inerte (azote sec).

dont les raies caractéristiques ont disparu et on n'observe pas les raies de l'acide malonique. Ce produit est soluble dans l'éthanol pur. Le pic DEF, réversible au refroidissement, traduit la fusion observée sur bloc Maquenne. Le produit isolé par arrêt du chauffage entre F et G et immédiatement refroidi a les caractéristiques précédentes (en particulier, son diagramme X ne contient pas les raies de l'acide). En H, le creuset est vide.

Pour vérifier l'hypothèse d'une formation éventuelle de sel acide $NH_4HC_3H_2O_4$, et ne pouvant le faire cristalliser à partir de sa solution, on a essayé de le préparer par chauffage du sel neutre. Un échantillon de 350 mg, maintenu 48 h à 90°C et ayant perdu 11,5 % de son poids (soit 0,92 NH_3 par mole) donne les résultats suivants à l'analyse :

	C %	H %	N %
Observé	29,28–29,53	5,75–5,84	12,01–12,05
Calculé pour $NH_4HC_3H_2O_4$	29,75	5,82	11,56

Ce produit présente les caractéristiques de ceux isolés en D et F (*fig.*). Il se dissout en quasi-totalité dans l'éthanol. La partie insoluble est du

sel neutre non décomposé; ainsi s'expliquent les écarts entre les pourcentages observés et calculés en C et N.

Nous proposons le processus suivant pour la thermolyse du malonate neutre d'ammonium, dans les conditions expérimentales indiquées :

$$(NH_4)_2C_3H_2O_{4\,(solide)} \xrightarrow{ABC} NH_3 + NH_4HC_3H_2O_{4\,(solide)},$$
$$NH_4HC_3H_2O_{4\,(solide)} \xrightarrow{DEF} NH_4HC_3H_2O_{4\,(liquide)},$$
$$NH_4HC_3H_2O_{4\,(liquide)} \xrightarrow{FGH} CO_2 + NH_3 + CH_3COOH.$$

Une étude détaillée sera prochainement publiée.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) G. Massol, *Ann. Chim.*, 7, 1894, p. 190.
(2) L. Mc Master, *Amer. Chem. J.*, 49, 1913, p. 295.
(3) W. Biltz et G. Baltz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 170, 1928, p. 170.

Laboratoire de Synthèse minérale,
U. E. R. de Chimie et Biochimie,
Université Claude-Bernard,
69100 *Villeurbanne*
et
Laboratoire de Chimie physique,
U. E. R. de Chimie et Biochimie
et Laboratoire d'Étude des Matériaux,
I. N. S. A.,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le perthiocarbonate de strontium.* Note (*) de MM. **Daniel Zins** et **Michel Robineau**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et caractérisation du perthiocarbonate de strontium de pureté garantie. Étude de son hydratation, de son comportement thermique sous vide, sous atmosphère inerte, et de son oxydation.

En milieu alcoolique, les trithiocarbonates alcalins réagissent avec le soufre pour donner des perthiocarbonates. Cette méthode donne satisfaction pour l'obtention du perthiocarbonate de strontium ([1]). Il est inutile d'isoler le trithiocarbonate. On traite directement une suspension de strontiane hydratée $Sr(OH)_2, 8\,H_2O$ préalablement saturée d'hydrogène

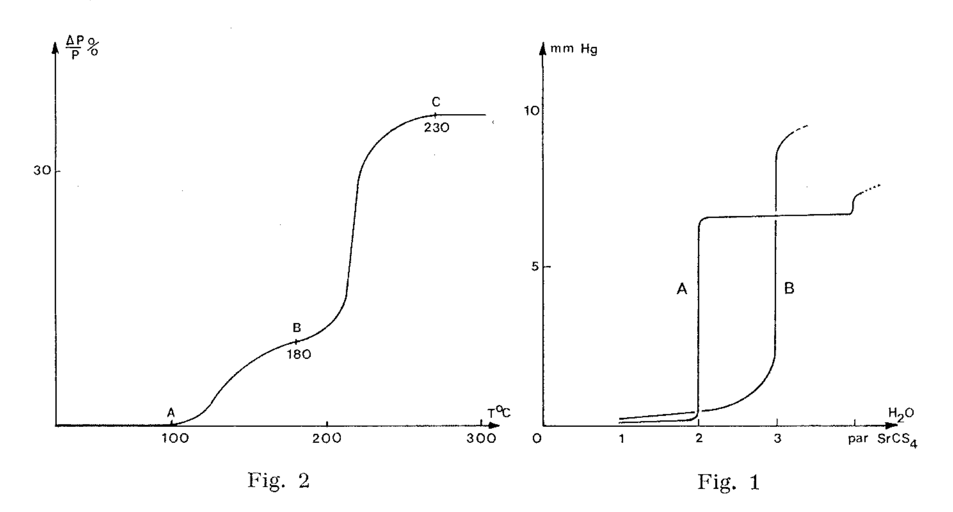


Fig. 2 Fig. 1

sulfuré par un excès de sulfure de carbone et de soufre. Le rendement de la préparation et le degré de pureté du produit sont satisfaisants si on évite une démixtion de la phase solution et une précipitation de soufre libre avec le sel préparé.

Après conservation sous vide en présence d'anhydride phosphorique, la composition du produit préparé correspond à la formule $SrCS_4$, $n\,H_2O$ avec n voisin de 1 mais il ne s'agit pas d'un hydrate défini.

En effet, une étude tensiométrique du système $SrCS_{4\,\text{sol}}$-H_2O_{vapeur} combinée avec un examen aux rayons X révèle l'existence de deux familles de solides, notées A et B. La figure 1 schématise les résultats de tensiométrie à 20°C.

Dans la série A, deux phases cristallines sont caractérisées, à 2 et 4 H_2O (tableau I) avec un équilibre labile entre elles. La seconde est déliquescente pour des tensions de vapeur d'eau supérieures à 7,5 mm de mercure. La déshydratation du dihydrate (sous des tensions inférieures à 0,5 mm de mercure) est relativement facile, mais progressive jusqu'à un degré d'hydratation voisin de 1 H_2O où le diagramme Debye-Scherrer reste celui

TABLEAU I

Série A				Série B			
$SrCS_4$, 2 H_2O		$SrCS_4$, 4 H_2O		$SrCS_4$, 3 H_2O			
d	I_r	*d*	I_r	*d*	I_r	*d*	I_r
6,505	–	8,339	100	9,303	–	2,919	19
5,862	100	6,910	50	6,702	65	2,864	51
4,619	15	5,534	35	5,092	46	2,838	75
4,350	20	4,571	40	4,924	100	2,769	35
4,130	27	4,436	35	4,436	–	2,605	35
3,504	–	3,966	55	3,847	–	2,526	50
3,276	42	3,477	30	3,674	18	2,506	58
3,162	30	3,056	25	3,299	30	2,415	32
3,076	–	2,829	25	3,035	21	2,396	–
2,919	38	2,665	70				
2,778	–	2,612	60				
2,673	–	2,440	20				
2,561	35	2,184	40				
2,421	17	2,144	30				

du dihydrate. L'obtention du produit anhydre est laborieuse et nécessite un traitement énergique sous vide. Le sel anhydre est toujours amorphe aux rayons X :

$$\underset{\text{jaune}}{SrCS_4} + H_2O_{\text{vapeur}} \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{SrCS_4, 2\,H_2O},$$

$$SrCS_4, 2\,H_2O + H_2O_{\text{vapeur}} \rightleftharpoons \underset{\text{brun}}{SrCS_4, 4\,H_2O}.$$

Une seule phase cristalline est caractérisée dans la série B : $SrCS_4$, 3 H_2O (tableau I) déliquescente sous des tensions de vapeur d'eau supérieures à 8,8 mm de mercure. Sa déshydratation nécessite une tension inférieure à 2 mm de mercure, elle se présente comme celle du dihydrate de la série A et le produit anhydre final est amorphe aux rayons X :

$$\underset{\text{jaune}}{SrCS_4} + H_2O_{\text{vapeur}} \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{SrCS_4, 3\,H_2O}.$$

Aucun passage direct d'une série à l'autre n'a été observé bien que dans les deux cas le perthiocarbonate anhydre soit amorphe.

Les spectres infrarouges différencient les deux séries de solides, en particulier les deux solides anhydres amorphes.

Ceux de la série A sont conformes aux résultats déjà connus pour d'autres perthiocarbonates [(2), (3)] en ce qui concerne les vibrations de valence

C—S symétriques (ν_s) et les vibrations de déformation C—S hors du plan (γ) avec toutefois un dédoublement moins important de la vibration de valence asymétrique (ν_a) dégénérée (tableau II).

TABLEAU II

		ν_s	γ	ν_a		
Série A	$SrCS_4$, 0 H_2O.......	495	530	880	830 épaul.	970
	$SrCS_4$, 2 H_2O.......	493	530	875	830 épaul.	975
	$SrCS_4$, 4 H_2O.......	480	530	860		990
Série B	$SrCS_4$, 0 H_2O.......	490	530	860–900		940–990
	$SrCS_4$, 3 H_2O.......	490	530	855–905		945–995

Ceux de la série B présentent une singularité dans la région de ν_a pour laquelle une explication satisfaisante ne peut pas être proposée.

La thermolyse sous vide, ou sous une atmosphère d'azote, distingue aussi les produits anhydres des deux séries. Un phénomène donné intervient à une température plus élevée avec un composé de la série B qu'avec un produit de la série A, mais le processus de décomposition est identique.

Le bilan global peut s'écrire :

$$SrCS_4 \rightarrow SrS_2 + \underline{CS_2}\nearrow.$$

Cependant les rayons X montrent que le résidu n'est pas un polysulfure comme avec les alcalins mais le monosulfure SrS. Le processus est plus complexe que ne le laissait prévoir l'allure du thermogramme (*fig.* 2). Des phénomènes intermédiaires ont pu être précisés après interruption de thermolyse à différentes températures et trempe (analyses chimiques, diagramme Debye-Scherrer, spectroscopie infrarouge). Voici nos observations pour une opération menée sous vide d'un produit de la série A :

— apparition de trithiocarbonate de strontium à partir de 100°C;

— ce dernier n'est plus décelable au-dessus de 180°C, à cette température subsiste du perthiocarbonate; or, la thermolyse du trithiocarbonate ne se produit qu'au-dessus de 240°C, il doit donc participer à une réaction qui ne peut être que celle signalée par Brengues [1] :

$$SrCS_3 + 2\,S \rightarrow SrS_3 + \underline{CS_2}\nearrow.$$

Effectivement entre 180 et 200°C, la présence du trisulfure variété A est indiscutable dans nos échantillons; dès 200°C il se décompose selon

$$SrS_3 \rightarrow SrS + 2\,S.$$

Au-dessus de 180°C, ces différentes réactions se chevauchent. Le trithiocarbonate, qui semble se former à partir du perthiocarbonate par une réaction lente, est décomposé rapidement par réaction avec le soufre.

Le perthiocarbonate de strontium est inerte à l'oxygène sec dans son domaine propre de stabilité thermique. Une fois sa dissociation thermique commencée, une oxydation brutale de ses produits de décomposition laisse un résidu de sulfate de strontium.

A l'air et en atmosphère humide, le perthiocarbonate se transforme en thiosulfate.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) ZINS, *Thèse 3e cycle*, Paris, novembre 1972.
(2) GATTOW et WORTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 345, 1966, p. 137.
(3) PELLOUX et ROGER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 943.
(4) BRENGUES, *D. E. S.*, *Sciences physiques*, Montpellier, juillet 1966.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie II,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylations et oxydation par le tétracétate de plomb, d'homologues méthylés du benzo-[a] anthracène.* Note (*) de M. **Pierre Jacquignon** et Mme **Martine Croisy-Delcey**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons la formation de produits secondaires non encore signalés, lors de la formylation et de l'oxydation par $(CH_3CO_2)_4Pb$ des méthyl-7 et méthyl-12 benzo-[a] anthracène.

A la suite des travaux de Brookes et coll. [(1), (2)] postulant que la première étape de l'action oncogène des dérivés méthylés du benzo-[a] anthracène pourrait être l'apparition d'une forme cationique de ces substances, nous nous sommes intéressés aux homologues bromométhylés de ces hydrocarbures susceptibles de donner la même forme selon l'équation schématique du type

$$Ar\,CH_2Br \rightarrow Ar\,CH_2^+ + Br^-.$$

Après que Pochon (3) eût précisé les sites de fixation sur le poly G (acide polyguanylique) du bromométhyl-7 benzo-[a] anthracène nous avons avec P. Daudel préparé et testé un certain nombre de dérivés bromés de l'anthracène.

En particulier nous avons examiné leur action *in vitro* sur la synthèse, la réplication et la transcription de DNA et RNA [(4), (5), (6)].

Comme par ailleurs il a été avancé qu'une des formes actives (ultimate) de l'acétamino-2 fluorène était le N-acétoxy-N-acétylamino-2 fluorène (I) (7), nous avons envisagé, en vue de leur examen biologique, la synthèse d'esters fixés sur le noyau benzo-[a] anthracène.

Au cours de ces synthèses nous nous sommes penchés particulièrement sur les réactions de formylation et d'oxydation par $(CH_3CO_2)_4Pb$ des méthyl-7 et méthyl-12 benzo-[a] anthracène. Un certain nombre de faits nouveaux ont été constatés.

COCH3
N
OCOCH3
I

R
R2
R1
II

O
O
III

A. Réactions de formylation sur le méthyl-7 benzo-[a] anthracène. (II *e* : $R = R_2 = H$; $R_1 = CH_3$). — Le méthyl-7 formyl-12 benzo-[a] anthracène (II *f* : $R = CHO$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$) avait été préparé

par Pataki ([8]) par oxydation de l'alcool (II *g* : $R = CH_2OH$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$) avec la dichloro-2.3 dicyano-5.6 benzoquinone.

En modifiant la méthode de Vilsmeier Haack, Fieser et Hartwell ([9]) formylèrent (II *a* : $R = R_1 = R_2 = H$) en (II *b* : $R = R_2 = H$; $R_1 = CHO$) puis Badger et Cook ([10]) passèrent du méthyl-12 benzo-[*a*] anthracène (II *c* : $R = CH_3$; $R_1 = R_2 = H$) à l'aldéhyde (II *d* : $R = CH_3$; $R_1 = CHO$; $R_2 = H$).

En appliquant cette méthode de formylation sans solvant à (II *e*) nous avons isolé (II *f*) avec seulement 15 % de rendement. Par contre en utilisant la formylation selon Rieche ([11]) [ce qui n'avait jamais été appliqué à (II *e*)] nous avons isolé simultanément (II *f*) avec 45 % de rendement et un autre formylméthyl-7 benzo-[*a*] anthracène, avec 8 % de rendement. Le spectre de RMN de son produit de réduction a montré que ce dernier était le diméthyl-5.7 benzo-[*a*] anthracène connu par ailleurs ([12]) (II *i* : $R = H$; $R_1 = R_2 = CH_3$); ceci à permis compte tenu de son propre spectre de lui attribuer la structure du formyl-5 méthyl-7 benzo-[*a*] anthracène (II *h* : $R = H$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CHO$). Ce dernier a été transformé en bromométhyl-5 méthyl-7 benzo-[*a*] anthracène. (II *k* : $R = H$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_2Br$) *via* l'alcool (II *j*; $R = H$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_2OH$).

Il est intéressant de noter qu'outre le sommet 12 c'est un des sommets de la région K qui a été substitué lors de cette véritable réaction de Friedel et Crafts avec formation de complexe intermédiaire.

B. Réaction d'oxydation. — 1° *Du méthyl-7 benzo-*[*a*] *anthracène* (II *e*). — Fieser et Hershberg ([13]) obtinrent l'acétoxyméthyl-7 benzo-[*a*] anthracène (II *l* : $R = R_2 = H$; $R_1 = CH_2CO_2CH_3$) de même que Sims ([14]) qui en plus isola (II *m* : $R = CH_3CO_2$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$) par oxydation en milieu acétique au moyen de $(CH_3CO_2)_4Pb$.

Refaisant cette expérience nous n'avons pas pu mettre (II *m*) en évidence mais isolé (II, (*l*) avec 12 % de rendement et aussi l'acétoxyméthyl-7 acétoxy-12 benzo-[*a*] anthracène (II *n* : $R = CO_2CH_3$; $R_1 = CH_2CO_2CH_3$; $R_2 = H$) avec 6 % de rendement ainsi qu'un peu de benzo-[*a*] anthraquinone-7.12 (III).

2° *Du méthyl-12 benzo-*[*a*] *anthracène* (II *c*). — Sims ([14]) selon les mêmes conditions décrites ci-dessus isola l'acétoxyméthyl-12 benzo-[*a*] anthracène (II *o* : $R = CH_2CO_2CH_3$; $R_1 = R_2 = H$) et l'acétoxy-7 méthyl-12 benzo-[*a*] anthracène (II *p* : $R = CH_3$; $R_1 = CH_3CO_2$; $R_2 = H$).

En reprenant cette oxydation comme cela a été fait pour (II *e*), nous avons isolé un peu de III, des traces de (II *o*) mais surtout de l'acétoxy-7 acétoxyméthyl-12 benzo-[*a*] anthracène (II *q* : $R = CH_2CO_2CH_3$; $R_1 = CH_3CO_2$; $R_2 = H$) non encore décrit.

En réduisant le temps de réaction à 15 mn c'est (II *p*) qui a été obtenu avec 60 % de rendement à côté des autres produits déjà cités; ce qui

s'explique par le faible encombrement du sommet 7 contrairement à ce qui existe pour l'attaque de l'hydrocarbure (II *e*).

Formylation de (II *e*). — 3 g d'hydrocarbure sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2; on ajoute 2 g de Cl_4Ti (1,3 ml). On introduit goutte à goutte 1,5 g de dichlorométhyl-méthyl-éther. Après addition laisser 1 h à température ambiante. Le complexe violet insoluble est décomposé dans l'eau chlorhydrique. On extrait au CH_2Cl_2, lave avec une solution de CO_3Na_2, séche, chasse et fractionne sur colonne de silice. L'élution au cyclohexane permet de récupérer (II *e*); au cyclohexane-benzène (50-50) le méthyl-7 formyl-12 benzo-[*a*] anthracène (II *f*) fines aiguilles jaunes (alcool), F 131° [litt. ([8]), F 131°]; *puis le formyl*-5 *méthyl*-7 *benzo*-[*a*] *anthracène* (II *h*), petites aiguilles jaunes (benzène), F 218° ($C_{20}H_{14}O$: 270,33; calculé %, C 88,8; H 5,2; O 5,9; trouvé %, C 88,7; H 5,2; O 6,0.)

Spectre RMN. — H_{12} singulet à 530 Hz; H_1 (angulaire), multiplet centré à 522 Hz; H_4 déblindé par effet péri du substituant en 5, multiplet à 552 Hz.

(II *h*) réduit conduit à (II *i*), F 144° [litt. ([12]) : 143°].

Spectre RMN. — H_{12} singulet à 542 Hz; H_1 (angulaire), multiplet centré à 530 Hz; H_6 singulet à 447 Hz; CH_3 (en 7), singulet à 183 Hz; CH_3 (en 5), doublet resseré à 165 Hz. Ce qui confirme la structure (II *h*) proposée.

Bromométhyl-5 *méthyl*-7 *benzo*-[*a*] *anthracène* (II *k*). — 250 mg de (II *h*) dans 100 ml de C_2H_5OH sont traités par quelques milligrammes de borohydrure de sodium. Après traitement, chromatographie et cristallisation : petites aiguilles incolores (F 194°) de (II *j*). Ce dernier dissous dans 50 ml de $CHCl_3$ anhydre est halogéné par 0,1 ml de PBr_3 2 h à température ambiante. Après traitement, aiguilles jaune pâle. (II *k*), F 188° (déc. 160°), Rdt 50 mg ($C_{20}H_{15}Br$: 335,25; calculé %, Br 23,8; trouvé %, Br 23,7).

Oxydation de (II *e*). — 1 g de (II *e*) dans 40 ml de CH_3CO_2H auquel on ajoute 4,5 g de $(CH_3CO_2)_4Pb$ sont maintenus 1 h au bain-marie bouillant. Puis traiter à l'eau, extraire au CH_2Cl_2. Sécher, chasser, chromatographier; par élution au mélange benzène-cyclohexane (50-50) on isole : (*a*) 10 mg (III); (*b*) 160 mg (II *l*); F 151,5 [litt. ([14]), F 149°; ([13]), F 151°,5]; (*c*) 80 mg *d'acétoxyméthyl*-7 *acétoxy*-12 *benzo*-[*a*] *anthracène* (II *n*) qui migre par le mélange benzène-cyclohexane (70-30), petites aiguilles jaune pâle (alcool), F 154°. ($C_{23}H_{18}O_4$: 358,39; calculé %, C 77,0; H 5,0; O 17,8; trouvé % C 76,8; H 5,1; O 17,6.)

Spectre RMN. — Disparition de H_{12}; CH_2 (en 7), singulet à 366 Hz; CH_3 (en 7), singulet à 125 Hz; CH_3 (en 12), singulet à 127 Hz.

Spectre de masse,

$m/e = 358$; M—CH_2CO : 316; (M—CH_2CO)—CH_3CO_2 : 257.

Oxydation de (II *c*). — Même technique que pour (II *e*); par chromatographie on sépare : (*a*) 34 mg (III); (*b*) 25 mg de (II *o*), F 135° [litt. ([14]) : 137°]. Des traces de (II *p*); (*c*) l'élution au benzène fournit 150 mg *d'acétoxyméthyl-7 acétoxy-12 benzo-[a] anthracène* (II *q*), petites aiguilles incolores (benzène), F 172° ($C_{23}H_{18}O_4$: 358,39; calculé %, C 77,0; H 5,0; O 17,8; trouvé %, C 77,0; H 5,0; O 17,7).

Spectre RMN. — Absence de proton méso anthracénique; CH_3 (en 12), singulet à 142 Hz; CH_3 (en 7), singulet à 160 Hz; CH_2 (en 12), singulet à 362 Hz.

Spectre de masse,

$m/c = 358$; M—CH_2CO : 316; (M—CH_2CO)—CO_2CH_3 : 257.

(*) Séance du 26 février 1973.

([1]) A. Dipple, P. Lawley et P. Brookes, *Eur. J. Cancer*, 4, 1968, p. 493.
([2]) P. Brookes et A. Dipple, *Physico Chemical Mechanism of Carcinogenesis Israel Academy of Sciences and humanities*, 1969, p. 169.
([3]) F. Pochon, A. M. Kapuler et A. M. Michelson, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 68, 1971, p. 205.
([4]) P. Daudel, F. Lutcher, M. Croisy-Delcey, J. Moreau, P. Jacquignon et N. P. Buu-Hoï, *Comptes rendus*, 270, série D, 1970, p. 2394.
([5]) P. Daudel, F. Gachelin, M. Croisy-Delcey, P. Jacquignon, N. P. Buu-Hoï et P. Quéval, *Chem. Biol. interactions*, 4, 1971-1972, p. 223.
([6]) F. Gachelin, *Thèse*, Université Paris VII, 8 janvier 1973.
([7]) P. D. Lotlikar, C. C. Irving, E. C. Miller et J. A. Miller, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 8, 1967, p. 42.
([8]) J. Pataki, R. Wlos et Young-Ja Cho, *J. Med. Chemistry*, 11, 1968, p. 1083.
([9]) L. Fieser et J. L. Hartwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2555.
([10]) G. M. Badger et J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 409.
([11]) A. Rieche, H. Gross et E. Höft, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 8.
([12]) M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 298.
([13]) L. Fieser et E. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1893.
([14]) P. Sims, *Biochem. J.*, 105, 1967, p. 151.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190-*Gif-sur-Yvette*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aza-4 stéroïdes et synthèse photochimique de diazépines-1.2.* Note (*) de MM. **Andrzej Frankowski** et **Jacques Streith**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse en dix étapes, à partir de la cyclohexanone, de la tétraméthylène-3.4 diazépine-1.2 **8** est décrite; la dernière étape est une transposition photoinduite de l'amidure de pyridinium **7**, consistant en un agrandissement de cycle. Cette synthèse-modèle n'a pu être reproduite sur un squelette stéroïdique; on a préparé néanmoins le stéroïde pyridinique **14** à partir de la 19-NOR testostérone.

Dans une série de Mémoires précédents, nous avons montré la généralité du réarrangement photoinduit d'amidures de pyridinium du type **1** en diazépines-1.2 **2** [(1), (2), (3)]. Des résultats analogues ou identiques ont été décrits par d'autres auteurs, notamment par Snieckus (4) et par Sasaki (5).



Désirant synthétiser des stéroïdes diazépiniques en nous basant sur la transposition photochimique précédente, nous avions choisi de synthétiser l'aza-4 stéroïde **14** qui, muni d'un chromophore du type amidure de pyridinium, devait conduire à une diazépine stéroïdique. Avant d'entreprendre la synthèse à partir de composés optiquement actifs, il nous paraissait indispensable de préparer — en guise de synthèse-modèle — la diazépine **8** à partir de la cyclohexanone. La synthèse de **8** a été réalisée en dix étapes dont les premières étaient déjà connues : l'èneamine pyrrolidinique de la cyclohexanone réagit avec l'acrylonitrile pour donner lieu à une réaction d'addition de Michaël; l'hydrolyse à chaud conduit à la cyanoéthyl-2 cyclohexanone (6) qui, traitée par l'acide sulfurique concentré, donne le tétrahydro-5.6.7.8-carbostyrile **3**, F 208-209° (7). Le traitement de l'α-pyridone **3** par l'oxychlorure de phosphore à 180-190°, en ampoule scellée avec contre-pression de toluène dans un autoclave, suivi d'une neutralisation, conduit à la chloro-2 tétrahydro-5.6.7.8 quinoléine **4** (8). Enfin, pour accéder à la tétrahydro-5.6.7.8 quinoléine **5**, on opère la réduction du dérivé chloré d'après Epsztajn au moyen de zinc dans l'acide chlorhydrique (8). Le chromophore photoactif N—CO—CH_3 est fixé en trois étapes d'après les méthodes de Gösl et Meuwsen (9) (action d'acide

hydroxylamine-O-sulfonique) et d'Okamoto [10]; on obtient ainsi l'acétylamidure de tétrahydro-5.6.7.8 quinoléine **7**, F 116-118° [ultraviolet (MeOH) λ_{max} 275 nm (ε 5 700)].

3 4 5

6 7 8

L'irradiation ultraviolette de l'ylure **7** en solution benzénique conduit à la diazépine **8** (Rdt de 27 %), à la tétrahydro-quinoléine **5** (Rdt 25 %) et à des traces d'un composé $C_9H_{11}NO$, F 66-67° dont la structure n'a pas encore été élucidée. Les rendements chimiques successifs de cette synthèse totale sont : 89 % pour les deux premières étapes au départ de cyclohexanone, puis 40, 93 et 83 % (tétrahydroquinoléine **5**); la synthèse en deux étapes de l'iodure de N-aminotétrahydroquinolinium **6** se fait avec un rendement de 34 %; pour les trois dernières étapes les rendements sont dans l'ordre : 54, 88 et 27 %. Cette synthèse linéaire [11] présente donc trois points faibles dans le bilan pondéral de la synthèse totale de la diazépine **8**.

La diazépine **8**, F 47° [12] présente une coloration rouge-orangée, caractéristique de toutes les diazépines que nous avions synthétisées précédemment, et les caractéristiques spectrales suivantes :

Ultraviolet (MeOH) λ_{max} 262 nm (ε 6 100) et 333 nm (ε 475).

RMN ($CDCl_3$), τ 3,57 (H-7 *d* J = 7 Hz), τ 3,76 (H-5 *q* J = 5 et 1,8 Hz), τ 4,26 (H-6 *q* J = 5 et 7 Hz) et τ 7,76 (CH_3 *s*) [11]. La réaction de la diazépine **8** avec $Fe_2(CO)_9$ conduit à un complexe de fer tricarbonyle de couleur orangée, F 132°; RMN ($CDCl_3$), τ 3,66 (H-7 *q* J = 2,0 et 6,5 Hz), τ 4,98 (H-5 *q* J = 2,0 et 4,5 Hz), τ 5,53 (H-6 *q* J = 6,5 et 4,5 Hz) et τ 7,66 (CH_3 *s*).

Des deux diazépines attendues, seul s'est formé le composé **8** qui résulte d'une électrocyclisation vers C-2. On observe donc une régiospécificité, qui correspond d'ailleurs à celle que nous avions observée au départ de l'amidure de méthyl-2 pyridinium [13]. L'application directe de cette

synthèse, à étapes multiples, à un stéroïde structuralement plus rigide ne nous a pas permis d'obtenir la pyridine stéroïdique attendue. Aussi avons-nous eu recours à l'élimination de l'atome de carbone C-4 de la 19-NOR testostérone **9** par ozonisation de l'acétate **10** [14] suivie de la formation des deux lactones d'énol **11** [F 137-141°; $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$) + 62,7°] et **12** [F 120-123°; $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$) — 68,5°] sous l'action d'anhydride acétique. Une réduction du mélange **11** et **12**, par l'hydrure de diisobutylaluminium en solution toluénique à — 70°, conduit avec un rendement de 58 % au céto-aldéhyde **13** qui, sous l'action de l'hydroxylamine, donne avec un rendement global de 53 % les stéroïdes pyridiniques **14** et **15**. Le composé **14** présente les caractéristiques physiques suivantes : F 217-220°, $[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$) + 88,6°; ultraviolet (EtOH) λ_{max} 268 nm (ε 4 800); RMN ($CDCl_3$), τ 1,8 (H-3 *d* J = 4,5 Hz), τ 2,5 (H-1 *d* J = 8 Hz), τ 3,05 (H-2 *q* J = 8 et 4,5 Hz), τ 7,8 (H-17 *t* J = 7,8) et τ 9,2 (CH_3-18 *s*).

9 R = H
10 R = Ac

11

12

13

14 R = H
15 R = Ac
16 R = CO-CH_2-CH_2-CO_2H

La synthèse d'un amidure de pyridinium dérivant du stéroïde **15** a échoué, quelle que soit la méthode employée pour attacher le chromophore photoactif. Les résultats se sont avérés tout aussi négatifs en faisant agir en solution aqueuse le sel de potassium de l'acide hydroxylamine-O-sulfonique sur le dérivé hémisuccinique **16**.

Cette absence de réactivité de **15** vis-à-vis d'atomes d'azote électrophiles, tels que les nitrènes et celui de l'acide hydroxylamine-O-sulfonique,

est surprenante puisque nous avions déjà synthétisé l'acétylamidure de méthyl-2 pyridinium et l'acétylamidure de diméthyl-2.6 pyridinium ([3]).

(*) Séance du 12 février 1973.

([1]) J. Streith et J. M. Cassal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7, 1968, p. 129.
([2]) J. Streith et J. M. Cassal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2175.
([3]) J. Streith, J. P. Luttringer et M. Nastasi, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2962
([4]) (*a*) V. Snieckus, *Chem. Comm.*, 1969, p. 831; (*b*) Balasubramanian, J. M. Mc Intosh et V. Snieckus, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 433.
([5]) (*a*) S. Sasaki, K. Kanematsu et A. Kaheki, *Chem. Comm.*, 1969, p. 432; (*b*) T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kaheki, I. Ichikawa et K. Hayakawa, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 426.
([6]) L. A. Cohen et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6595.
([7]) A. I. Meyers et C. Garcia-Munoz, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1435.
([8]) E. Hahn et J. Epsztajn, *Roczniki Chemii*, 37, 1963, p. 109.
([9]) R. Gösl et A. Meuwsen, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2521.
([10]) T. Okamoto, M. Hirobe, C. Mizushima et A. Osawa, *Yakügaku Zasshi*, 83, 1963, p. 309.
([11]) L. Velluz, J. Valls et J. Mathieu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1967, p. 778.
([12]) Les valeurs des microanalyses des composés nouvellement décrits sont en accord avec leurs formules brutes.
([13]) M. Nastasi et J. Streith, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 630.
([14]) J. A. Hartman, A. J. Tomaszewski et A. S. Dreiding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5662.

Laboratoire
de Photochimie organique,
associé au C. N. R. S.,
École Supérieure de Chimie,
Centre Universitaire
du Haut-Rhin,
68093 *Mulhouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'esters « activés » sur les phosphorannes; synthèse d'éthers vinyliques par condensation de Wittig.* Note (*) de M. Maurice Le Corre, présentée par M. Henri Normant.

L'action des esters R—CO_2Et pour lesquels R = CH $(OEt)_2$, CO_2Et, CN ou H sur les ylures $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}—\overset{-}{C}H—R'$, donne généralement le dérivé acylé lorsque R' = H et l'éther d'énol lorsque R' = C_6H_5, CH=CH—C_6H_5 ou CO_2Me; dans les mêmes conditions, les esters carboniques mènent toujours, quel que soit R', aux dérivés $(C_6H_5)_3P=C(R')CO_2R''$.

A l'exception des dérivés monofluorés et trifluorés ([1]), la préparation d'éthers vinyliques par condensation de Wittig à partir d'un ester reste d'application très limitée, en raison des mauvais rendements ([2]) ou du caractère exceptionnel des réactions observées [([3]), ([4]), ([5])].

Nous avons trouvé que cette condensation de Wittig :

$$(C_6H_5)_3P=CH—R' + R''CO_2Et \rightarrow R'—CH=C(OEt)—R'' + (C_6H_5)_3PO$$

apparait presque systématiquement et généralement avec d'excellents rendements, si l'on oppose des phosphorannes conjugués (R' = C_6H_5, CH = CH — C_6H_5 ou CO_2Me) à des esters suffisamment réactifs [R'' = CH $(OEt)_2$, CO_2Et, CN et H] au sein du toluène. L'utilisation de formiates HCO_2Ar nous a également permis d'obtenir les dérivés Ar—O—CH=CH—CO_2Me, déjà utilisés comme point de départ pour la synthèse des chromones, mais jusqu'ici difficilement accessibles.

Influence de la nature des substituants sur l'orientation de la réaction. — Une étude systématique nous a montré que la bétaïne résultant de l'attaque du carbonyle par le phosphoranne peut, selon la nature des produits de départ, évoluer dans trois directions :

$$R_3P=CH-R' + R''-CO_2Et \rightleftharpoons R_3\overset{+}{P}-CH(R')-C(O^-)(R'')OEt$$

$$\xrightarrow{a} R'-CH=C(OEt)R'' + R_3P=O$$

$$\xrightarrow{b} R_3\overset{+}{P}-CHR'-COR'' + EtO^- \longrightarrow R_3P=CR'-COR'' + EtOH$$

$$\xrightarrow{c} R_3\overset{+}{P}-CHR'-CO_2Et + R''^- \longrightarrow R_3P=CR'-CO_2Et + R''H$$

Précisons tout de suite que nous n'avons observé la voie « *c* » que dans le cas de CN—CO_2Et, le départ nucléofuge de CN^- étant plus facile que celui de EtO^- (voie *b*). Le tableau I ci-après donne les rendements en

produits isolés : éther d'énol (réaction *a*) ou (en italiques) phosphoranne (réactions *b* ou *c*), lorsqu'on ajoute à l'ylure la quantité théorique d'ester (le double dans le cas de HCO_2Et).

TABLEAU I

$R_3P=CH—R'$		$R''CO_2Et$ R''				$HCO_2C_6H_5$
R	R'	H	CO_2Et	$CH(OEt)_2$	CN	
C_6H_5	H	*60* ([a])	*70*	*70*	*40*	*11*
C_6H_5	C_6H_5	84	85	25	*60*	*56*
C_6H_5	$CH=CH—C_6H_5$	67	91	32	([b])	*60*
C_6H_5	CO_2Me	([d])	72 ([c])	([d])	60	75
C_4H_9	CO_2Et	65, *10*	68	([d])	*75*	40, *27*

([a]) 66 % dans le cas d'une réaction effectuée dans l'éther ([6]).
([b]) Obtention d'un mélange complexe.
([c]) Rendement obtenu par W. Grell et coll. ([3]) avec $R' = CO_2Et$.
([d]) Pas de réaction même après plusieurs heures de reflux.

Lorsque $R' = H$ on observe toujours, en accord avec ce qui a déjà été décrit pour d'autres esters, une réaction d'acylation; par contre, la réaction de Wittig peut devenir exclusive lorsque $R' = C_6H_5$, $CH=CH—C_6H_5$, ou CO_2Me. Cette différence d'orientation n'est pas surprenante, il est en effet bien connu que la vitesse d'une condensation de Wittig est étroitement liée à la nature des substituants portés par le carbone de l'ylure ([7]).

Comme dans le cas de la réaction avec les dérivés carbonylés ([7]), le remplacement d'un phosphoranne triphénylé par l'analogue tributylé augmente sensiblement la vitesse d'addition mais gêne l'élimination de R_3PO, et par suite favorise les réactions « *b* » ou « *c* » peu sensibles au degré de polarisation de l'atome de phosphore.

La différence de réactivité entre un ester aliphatique et aromatique, déjà signalée par Bestmann et coll. ([8]) se traduit ici, lorsqu'on remplace HCO_2Et par HCO_2Ar, par une augmentation de la vitesse de réaction et le plus souvent par une orientation vers la réaction d'acylation.

ACTION DES ESTERS CARBONIQUES. — Nous avons également étudié le comportement des esters $CO_3(C_2H_5)_2$ et $CO_3(C_6H_5)_2$. Du point de vue pratique, le carbonate de phényle présente le plus d'intérêt : obtention des phosphorannes $R_3P=C(R')—CO_2Ar$ avec de bons rendements quelle que soit la nature de R'. A la différence de ce qui a été observé lors de la préparation des dérivés de ce type, par action sur les ylures des esters chloroformiques ([9]), la réaction parasite de transyluration (précipitation

de la moitié de l'ylure de départ à l'état de sel de phosphonium) n'apparait qu'avec les phosphorannes les plus basiques; elle est souvent partielle ($R' = C_6H_5$) voire inexistante ($R' = CO_2Me$).

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS. — Le détail de ces recherches sera publié dans un autre recueil.

Éthers vinyliques. — $R'-CH=C(OA)-R''$. Après ébullition pendant une ou plusieurs heures (*voir* tableau II) et évaporation du toluène, on sépare l'éther d'énol de l'oxyde de triphénylphosphine par extraction à l'hexane (au xylène pour le dérivé 9). Les éthers 1 à 6 ont été préparés

TABLEAU II

	R′	A	R″	Durée de réaction (h)	Rdt (%)	É (°C/mm Hg)
(1).....	C_6H_5	C_2H_5	H	1	84	106/10
(2).....	C_6H_5	C_2H_5	CO_2Et	1	85	114-115/1
(3).....	C_6H_5	C_2H_5	$CH(OEt)_2$	2	25	113-115/1
(4).....	$C_6H_5-CH=CH$	C_2H_5	H	3	67	102/1
(5).....	$C_6H_5-CH=CH$	C_2H_5	CO_2Et	1	91	142-144/0,5
(6).....	$C_6H_5-CH=CH$	C_2H_5	$CH(OEt)_2$	3	32	159-162/0,9
(7).....	CO_2Et	C_2H_5	H	6	65	86/11
(8).....	CO_2Et	C_2H_5	CO_2Et	1	68	98-100/0,4
(9).....	CO_2Me	C_2H_5	CN	1	60	90/1,5 (F 36°C)
(10).....	CO_2Me	C_6H_5	H	1	75	90-92/1
(11).....	CO_2Me	p-$CH_3C_6H_4$	H	1	77	105-107/1

TABLEAU III

R	R′	X	Durée de réaction ([a])	Rdt (%) ([b])	F (°C)
C_6H_5	H	$CH(OEt)_2$	5 mn	70	124 ([c])
C_6H_5	H	OC_6H_5	5 mn	37	129-131 ([c])
C_6H_5	CH_3	OC_6H_5	5 mn	30	179-181 ([c])
C_6H_5	C_3H_7	OC_6H_5	5 mn	46	172-173 ([c])
C_6H_5	C_6H_5	OC_6H_5	1 h	57	240 déc. ([d])
C_6H_5	CO_2Me	OC_6H_5	4 h	85	160-162 ([c])
C_6H_5	$CH=CH-C_6H_5$	H	5 mn	60	184-186 ([c])
C_4H_9	CO_2Et	H	15 mn	27	liq.
C_4H_9	CO_2Et	OEt	15 mn	73	liq.

([a]) A température ordinaire lorsque $R' = H$, CH_3, C_3H_7, à reflux dans les autres cas.
([b]) Par rapport à l'ylure de départ.
([c]) Après recristallisation dans CH_3CO_2Et.
([d]) Après recristallisation dans le diméthylformamide.

en utilisant la solution résultant de l'action du *t*-amylate de sodium dans le toluène [10] sur le sel de phosphonium, sans élimination de NaBr formé. La structure de ces éthers, obtenus généralement sous la forme d'un mélange Z et E, a été confirmée par spectrographie infrarouge et de RMN et par comparaison avec les données de la littérature à l'exception des dérivés 4, 6, 9 et 11 encore inconnus.

Phosphorannes $R_3P{=}C(R')-CO-X$ *non encore décrits* (*voir* tableau III).

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) H. J. Bestmann, H. Dornauer et K. Rostock, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 2011.
(2) A. Maercker, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, 14, 1965, p. 346.
(3) W. Grell et H. Machleidt, *Ann. Chem.*, 693, 1966, p. 134.
(4) W. H. Ploder et D. F. Tavares, *Can. J. chem.*, 48, 1970, p. 2446.
(5) F. Texier et R. Carrié, *Tetr. Lett.*, 1971, p. 4163.
(6) S. Trippet et D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1266.
(7) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 166.
(8) H. J. Bestmann et B. Arnason, *Tetr. Lett.*, 1961, p. 455.
(9) H. J. Bestmann et H. Schulz, *Ann. Chem.*, 674, 1964, p. 11.
(10) J. M. Conia et J. C. Limasset, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1936.

Laboratoire
de Chimie organique C,
U. E. R.,
Structure et propriétés de la matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients de distorsion centrifuge de l'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Jean Demaison**, **Alain Bouchy**, **Georges Roussy** et **Jean Barriol**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude systématique du spectre micro-onde de l'acrylonitrile a été entreprise dans la gamme 18-40 GHz. L'identification des transitions de J élevé se trouvant dans cette région a permis la détermination précise des constantes de rotation et de distorsion centrifuge de la molécule dans l'état fondamental de vibration.

La détermination des coefficients de distorsion centrifuge est un problème important en spectroscopie de rotation car elle complète (voire simplifie) l'analyse du spectre de vibration d'une molécule en fournissant des relations linéaires simples entre ses constantes de forces harmoniques [1]. En outre, si l'on veut obtenir une bonne précision sur toutes les constantes de rotation, il est souhaitable de les calculer à partir d'un grand nombre de transitions de types différents et nécessaire de déterminer simultanément tous les coefficients de distorsion centrifuge.

Les quelques transitions du spectre de rotation de l'acrylonitrile ($CH_2{=}CHCN$) connues [2] ne suffisent pas pour mener à bien cette étude. Nous avons repris ce travail avec un produit de qualité « purissimum » commercialisé par « Fluka A. G. » (Suisse). Les relevés ont été faits avec un spectromètre à modulation par effet Stark (fréquence 50 kHz) [3]. La cellule, de 6 m de long, a une section de $47{,}4\times10{,}05$ mm. Nous utilisons la source hyperfréquence stabilisée H. P. E. 40.8400 B, à balayage automatique, dans un domaine de fréquences allant de 18 à 40 GHz. Les conditions optimales d'observation des raies sont — 60 à — 70°C pour la température et 5 à 20 mTorr pour la pression.

L'interprétation théorique de la distorsion centrifuge se fait à l'aide du formalisme de Watson [4], qui a proposé l'expression suivante pour l'hamiltonien du rotateur asymétrique soumis à la distorsion centrifuge :

$$(1)\qquad H = A''\hat{P}_z^2 + B''\hat{P}_x^2 + C''\hat{P}_y^2 - \Delta_J\hat{P}^4 - \Delta_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_z^2 - \Delta_K\hat{P}_z^4 - 2\,\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_x^2-\hat{P}_y^2) - \delta_K[\hat{P}_z^2(\hat{P}_x^2-\hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2-\hat{P}_y^2)\hat{P}_z^2].$$

Il a également donné une formule de perturbation qui peut paraître *a priori* plus simple, mais qui ne permet pas, dans le cas des molécules faiblement asymétriques, la détermination précise de certains coefficients de distorsion centrifuge [5]. D'ailleurs, l'hamiltonien (1) peut être factorisé

par la transformation de Wang car il reste invariant pour les opérations de symétrie du groupe D_2 ([6]). Donc, le calcul de ses valeurs propres se ramène à la diagonalisation de quatre matrices tridiagonales symétriques, de dimensions identiques à celles correspondant au rotateur rigide. Le calcul

TABLEAU I

(en MHz)

A''	$= 49\,850{,}65 \pm 0{,}03$	τ'_{aaaa}	$= -10{,}330 \pm 0{,}050$
B''	$= 4\,971{,}230 \pm 0{,}004$	τ'_{bbbb}	$= -0{,}013\,5 \pm 0{,}000\,2$
C''	$= 4\,513{,}811 \pm 0{,}003$	τ'_{cccc}	$= -0{,}006\,2 \pm 0{,}000\,2$
Δ_J	$= 0{,}002\,46 \pm 0{,}000\,05$	τ'_1	$= 0{,}287 \pm 0{,}006$
Δ_{JK}	$= -0{,}079\,1 \pm 0{,}001\,4$	τ'_2	$= -0{,}692 \pm 0{,}025$
Δ_K	$= 2{,}659 \pm 0{,}014$	$\Delta\tau$	$= -0{,}000\,39 \pm 0{,}000\,08$
δ_J	$= 0{,}000\,458 \pm 0{,}000\,003$		
δ_K	$= 0{,}003\,3 \pm 0{,}001$		

des constantes de rotation et de distorsion centrifuge (tableau I) se fait par moindres carrés ([7]), à partir des transitions de $J \leq 20$ rapportées dans le tableau II. On voit que l'acrylonitrile doit être considéré comme une molécule très peu rigide puisqu'il semble que les effets du sixième

TABLEAU II

Transitions	Fréquences expérimentales (MHz)	$f_{exp} - f_{calc}$ (MHz)	$f_{exp} - f_{rig}$ (MHz)
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	19 427,59	0,00	0,34
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	18 966,54	0,01	0,02
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	18 513,09	0,04	0,34
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	25 910,44	0,02	— 0,99
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	27 767,32	0,03	0,36
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	29 138,97	—0,07	0,28
$2_{20} \rightarrow 3_{21}$	28 470,60	—0,06	1,69
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	28 440,99	0,03	— 0,10
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	37 018,87	0,05	0,27
$6_{16} \rightarrow 7_{07}$	25 698,45	0,00	— 7,45
$7_{17} \rightarrow 8_{08}$	36 535,05	—0,04	— 10,47
$9_{18} \rightarrow 8_{27}$	39 836,25	0,01	4,22
$9_{19} \rightarrow 9_{18}$	20 555,35	0,07	— 5,65
$10_{1,9} \rightarrow 9_{28}$	28 156,40	—0,02	— 4,06
$10_{1,10} \rightarrow 10_{1,9}$	25 111,40	—0,07	— 9,04
$11_{1,11} \rightarrow 11_{1,10}$	30 115,65	0,03	— 13,34
$12_{1,12} \rightarrow 12_{1,11}$	35 563,92	—0,01	— 19,14
$13_{2,12} \rightarrow 14_{1,13}$	20 508,72	—0,01	— 54,37
$14_{2,13} \rightarrow 15_{1,14}$	33 125,57	0,03	— 71,93
$19_{2,17} \rightarrow 18_{3,16}$	31 463,95	0,02	— 81,23
$20_{2,18} \rightarrow 19_{3,17}$	19 285,20	—0,02	—120,77
$20_{2,19} \rightarrow 20_{2,18}$	22 763,10	0,00	— 90,31
$22_{3,20} \rightarrow 23_{2,21}$	19 053,17	0,84	—267,53
$23_{3,21} \rightarrow 24_{2,22}$	32 420,43	1,30	—326,66
$29_{3,26} \rightarrow 28_{4,25}$	26 343,07	—0,80	361,42
$32_{4,29} \rightarrow 33_{3,30}$	23 135,42	4,60	—801,48

ordre (termes en P^6) deviennent importants pour les transitions de $J > 20$ (fin du tableau II). Les valeurs numériques des coefficients $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ calculées à partir des paramètres Δ_J, Δ_{JK}, Δ_K, δ_J et δ_K, suivant les relations explicitées par Steenbeckeliers [6], sont données au tableau I. Elles permettent de calculer la quantité $\Delta\tau$ qui est appelée *défaut de planéité* [8] par analogie avec le défaut d'inertie. On démontre en effet que cette quantité est nulle [[1], [4], [9]] pour les paramètres à l'équilibre d'une molécule plane, si l'on suppose que les vibrations sont purement harmoniques. Pour l'acrylonitrile, nous vérifions que la molécule est plane puisque la valeur trouvée est faible. Mais cette valeur est significativement différente de zéro. D'ailleurs, utiliser la contrainte de planéité $\Delta\tau = 0$ dans l'optimisation conduit à une moins bonne détermination des paramètres puisque l'écart quadratique moyen est plus grand : $\sigma = 58$ kHz au lieu de 45 kHz. De cette façon, nous chiffrons l'influence des hypothèses introduites dans le calcul des coefficients $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Il serait intéressant de pouvoir, sinon expliciter le défaut de planéité d'une molécule, du moins de justifier que cette quantité a toujours été trouvée, jusqu'à présent, négative pour les molécules planes.

(*) Séance du 5 mars 1973.
(1) D. Kivelson et E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1229.
(2) C. C. Costain et B. P. Stoïcheff, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 777.
(3) J. P. Sarteaux, *Thèse C. N. A. M.*, Nancy, 1972.
(4) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1935.
(5) V. Typke, *Z. Naturforschg.*, 26 *a*, 1971, p. 1775.
(6) G. Steenbeckeliers, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 82, 1968, p. 331.
(7) J. Demaison et G. Roussy, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1456.
(8) W. Kirchhoff, *J. Molec. Spectrosc.*, 41, 1972, p. 333.
(9) J. M. Dowling, *J. Molec. Spectrosc.*, 6, 1961, p. 550.

Laboratoire de Chimie physique théorique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de* SO_2 *entre* 10^{-5} *et* 760 Torr *sur divers adsorbants microporeux.* Note (*) de Mme **Dominique Derrun**, Mlle **Michèle François**, MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Actuellement, le problème de l'abaissement du taux de pollution de SO_2 dans l'atmosphère attend encore des solutions satisfaisantes. Il ressort de l'étude bibliographique de Coughlin [8] sur les diverses méthodes d'élimination de SO_2 d'un courant gazeux par sorption physique ou chimique avec du carbone que le procédé le plus intéressant reposerait sur la physisorption à basse température de ce gaz sur des carbones de grandes surfaces. On donne ici quelques résultats concernant l'adsorption de SO_2 à 0, 20 et 30°C sur divers adsorbants carbonés ou non.

Adsorption en statique de SO_2. — *Domaine de pression :* 1-760 Torr. — Nous avons étudié l'adsorption de SO_2 sur deux zéolithes synthétiques de l'« Union Carbide » : les Linde 13 X et 4 A, un charbon de bois de Clamecy porté à 800°C, 2 h sous vide, trois cokes de lignite de Türow [7] préparés à 900, 1000 et 1200°C, le coke métallurgique de « Carling Special », un coke de gaz (de Rennes) et deux « Chromosorb » WAW [12] dont l'un a été traité par l'hexaméthyldisilazane (HMDS).

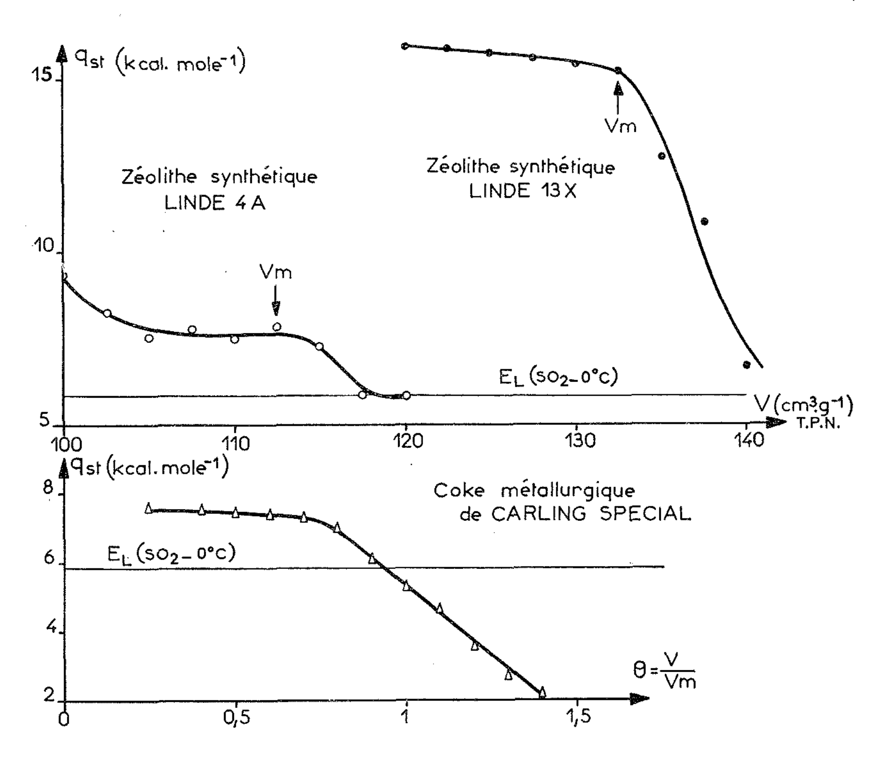
Principaux résultats. — 1° Les quantités de SO_2 physisorbé à 0°C diminuent régulièrement du Linde 13 X ($\simeq$ 140 $cm^3.g^{-1}$ TPN) au chromosorb WAW-HMDS ($\simeq$ 2 $cm^3.g^{-1}$ TPN) suivant le classement des adsorbants présentés ci-dessus. D'après Lederer [10] et Siedlewski [16] moins de 6 % de la quantité totale adsorbée à 20°C sous une atmosphère seraient chimisorbés.

2° Les isothermes correspondantes se classent en deux groupes : celles voisines du *type I* de la classification de B. E. T. [2] pour les échantillons allant du Linde 13 X au coke de « Carling Special » et celles du *type* II pour les derniers.

3° Les isothermes du premier groupe satisfont parfaitement à la forme d'équation logarithmique Log V = $b + a$ Log $[p_{SO_2}]$ proposée par Remy [13] pour un charbon actif. Toutefois, pour le coke de « Carling Spécial », la transformée logarithmique présente à 0, comme à 20 et 30°C, une rupture de pente pour p_{SO_2} correspondant au point B [5] ou à la valeur V_m théorique d'une monocouche de SO_2 évaluée d'après les calculs de B. E. T. (dans ce cas $V_m = 20$ $cm^3.g^{-1}$ TPN).

4° L'étude de la texture des divers adsorbants par adsorption d'azote et de dioxyde de carbone [7] suggère que l'adsorption de SO_2 à 0°C s'effectue essentiellement dans des pores de rayon compris entre 10 et 30 Å.

5° L'important moment dipolaire de la molécule de SO_2 ($1{,}60.10^{-18}$ u. é. s.; ceux de H_2O et NH_3 sont respectivement égaux à 1,87 et $1{,}30.10^{-18}$ u. é. s.) favorise son adsorption sur une surface polaire : la quantité de SO_2 adsorbé sur le Chromosorb WAW est environ deux fois moindre lorsque celui-ci a été traité par le HMDS (élimination des groupements OH de surface).



Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction :

— de la quantité de SO_2 adsorbé par gramme d'adsorbant (cas des zéolithes synthétiques Linde 4 A et 13 X);

— du degré de recouvrement de la surface : $V/V_m = \theta$. (cas du coke métallurgique de « Carling Spécial »).

Les valeurs de q_{st} sont déterminées à partir des pentes des courbes isostères correspondantes (formule différentielle de Clapeyron).

6° En général, les valeurs des enthalpies d'adsorption q_{st} (*voir* figure) sont inférieures à celles trouvées par Beebe [1] sur du Sphéron : 12 à 15 kcal.mole^{-1}. Les variations de q_{st} sont calculées à partir de la formule différentielle de Clapeyron [3] (les isostères correspondantes sont linéaires). Pour les zéolithes, q_{st} est pratiquement constante jusqu'à ce que la première couche de molécules adsorbées soit complète. Ceci traduirait une homogénéité énergétique des sites d'adsorption pour le domaine de pression considéré. Shumyatskii [15] trouve un phénomène analogue pour le couple

C_2H_4-zéolithe 5 A. Dans le cas du coke, l'enthalpie d'adsorption prend des valeurs inférieures à l'énergie de liquéfaction de SO_2. Ceci a déjà été observé pour d'autres couples adsorbat-adsorbant [(6), (9a)]. Dupont-Pavlovsky et Bastick (4) dans le cas N_2-Linde 13 X pensent que le déplacement de la courbe $q_{st} = f(V)$ vers les faibles énergies résulte d'un phénomène d'inaccessibilité partielle des molécules d'azote aux sites à — 195°C.

Adsorption en dynamique de SO_2 dans l'air dans le domaine de la pollution atmosphérique : 0-500 μg.m^{-3}. — Les mélanges gazeux sont réalisés en appliquant « la technique des tubes de perméation » [(11), (14)]. L'air servant à la préparation du mélange est purifié et séché notamment sur du charbon actif et sur du perchlorate de magnésium, déshydratant chimique donnant les meilleurs résultats pour les débits utilisés (17). L'air sec préchauffé après traversée de la chambre thermostatée contenant le tube (« Metronics Dynacal ») est ensuite aspiré par un détecteur de SO_2 en continu « Philips » PW 9700 en passant ou non (système by-pass) à travers la cellule de mesure dans laquelle se trouve l'adsorbant maintenu à la température de l'adsorption. La concentration en SO_2 étant parfaitement constante, on ouvre le by-pass et l'on enregistre le pic d'adsorption, à partir duquel on effectue les calculs.

Les résultats ci-dessous ne concernent que le coke de « Carling Spécial ».

1° A 0, comme à 20°C, pour $0 < p_{SO_2} < 1{,}7.10^{-4}$ Torr, les isothermes sont linéaires : $V = kp_{SO_2}$. L'adsorption est proportionnelle à la pression de l'adsorbat (loi de Henry relative à l'adsorbat en phase gazeuse et en phase adsorbée liquide).

2° La chaleur isostérique d'adsorption q_{st} correspondante, calculée en appliquant la formule intégrée de Clapeyron entre 0 et 20°C, est constante dans ce domaine de pression : elle est en effet directement proportionnelle au logarithme du rapport des coefficients angulaires des deux isothermes exprimant les constantes d'équilibre de Henry à 0 et 20°C. La valeur de q_{st} (5,51 kcal.mole^{-1}) trouvée légèrement inférieure à la chaleur de liquéfaction de SO_2 à 0°C, pourrait résulter entre autres : soit d'un faux équilibre d'adsorption, soit de la faible concentration de l'adsorbat sur l'adsorbant [pour ces pressions très faibles, l'enthalpie d'adsorption ne résultant que des interactions adsorbat-adsorbant (9b)], soit du très petit nombre de sites d'adsorption pour ce domaine de pression.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) R. A. Beebe et R. M. Dell, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 746.
(2) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(3) P. Chiche, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 375.
(4) N. Dupont-Pavlovsky et J. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 24.
(5) P. H. Emmett et S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1553.
(6) R. L. Gale et R. A. Beebe, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 555.

([7]) H. Guérin, T. Siemieniewska, Y. Grillet et M. François, *Carbon*, 8, 1970, p. 727; 9, 1971, p. 657.

([8]) M. Hartman, J. R. Polek et R. W. Coughlin, *Chem. eng. symp. series*, 7, 1971, p. 7.

([9]) A. V. Kiselev et Y. I. Yashin, *La Chromatographie gaz-solide*, Masson, Paris, 1969, *a* : p. 138, *b* : p. 140.

([10]) E. L. Lederer, *Kolloïd Z.*, 1932, p. 323.

([11]) A. E. O'Keeffe et G. C. Ortman, *Analy. Chem.*, 38, 1966, p. 760.

([12]) D. M. Ottenstein, *J. Gas Chrom.*, 1963, p. 11.

([13]) H. Remy et W. Hene, *Kolloïd Z.*, 1932, p. 313.

([14]) C. E. Rodes, H. F. Palmer, L. A. Elfers et C. H. Norris, *J. Air. Pollut. Control Asso.*, 19, 1969, p. 575.

([15]) Y. I. Shumyatskii, N. V. Keltsev et N. S. Torocheshnikov, *Tr. Mosk. Khim.*, 48, 1965, p. 242, cité par J. L. Ginoux, *Thèse Doctorat de spécialité*, Grenoble, 1971.

([16]) J. Siedlewski, *Intern. Chem. Eng.*, 5, 1965, p. 608.

([17]) F. Trusell et H. Diehl, *Analy. Chem.*, 35, 1963, p. 674.

Laboratoire de Chimie des Gaz
et des Combustibles,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude optique de l'effet d'une couche adsorbée sur la structure superficielle de l'eau.* Note (*) de Mme **Annick Lizé** et M. **Louis Ténèbre**, présentée par M. Georges Champetier.

L'état de polarisation de la lumière réfléchie par la surface d'une solution aqueuse recouverte d'un film monomoléculaire adsorbé est en relation directe avec la structure de la phase superficielle. On montre, par la mesure de l'ellipticité sous incidence brewstérienne, l'effet structurant de certains groupes polaires sur l'eau sous-jacente.

On sait que les molécules organiques dites amphiphiles sont aptes à donner, dans certaines conditions, des phases à deux dimensions à la surface d'un liquide. Dans un travail antérieur ([1]), on a pu montrer que l'interprétation des mesures ellipsométriques dans le cadre d'une théorie quasi microscopique de la réflexion devait permettre d'atteindre la structure des molécules composant la zone interfaciale que l'on s'était contenté jusqu'à présent de caractériser par son épaisseur ([2]). Alors que dans le travail cité l'accent avait été mis sur les conformations adoptées par la partie aliphatique des molécules dans les différents états thermodynamiques à deux dimensions, le présent travail porte essentiellement sur l'influence qu'exerce la partie immergée des molécules adsorbées sur le liquide support.

L'appareil utilisé est un ellipsomètre photoélectrique équipé d'une modulation à lame tournante suivie d'une démodulation synchrone. La source de lumière est un laser He-Ne.

Les mesures ont porté principalement sur les premiers termes de la série homologue des alcools et des acides gras linéaires saturés — comportant de 4 à 10 atomes de carbone — en solution aqueuse, après avoir attendu l'équilibre d'adsorption. On a mesuré, en se plaçant à l'angle de Brewster, l'ellipticité de la lumière réfléchie par la surface de ces solutions pour une large gamme de concentrations. L'étude de la tension superficielle menée parallèlement a permis, en appliquant la relation de Gibbs, de connaître, pour chacune des concentrations volumiques, le nombre de molécules du soluté adsorbées par unité de surface.

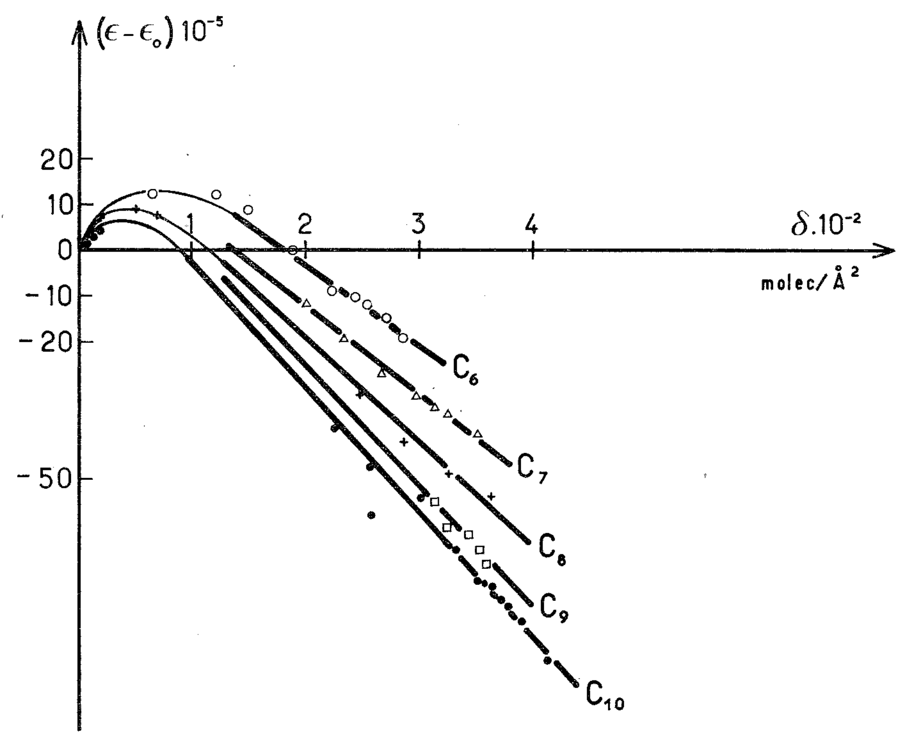
La reproductibilité était de l'ordre de la demi-minute, et la plus grande source d'erreurs provenait de la difficulté rencontrée lors de l'application de la relation de Gibbs, en particulier dans les zones de concentrations pour lesquelles la densité superficielle varie extrêmement vite avec la concentration volumique.

On a porté (*fig.* 1), pour chaque longueur de chaîne, l'ellipticité ε en fonction de la densité superficielle δ de l'alcool à l'équilibre en prenant pour origine des ellipticités celle du support pur. La convention de signe est celle qui rend l'ellipticité de l'eau positive.

La série des acides correspondants a été étudiée dans les mêmes conditions, à la différence près que les solutions étaient acidifiées afin de rétrograder la dissociation. A même longueur de chaîne les courbes des acides et des alcools sont superposables.

Du réseau de courbes ci-dessous on retiendra que :

— *pour les faibles densités superficielles*, l'ellipticité passe par un maximum d'autant plus marqué que la chaîne est plus courte;



Ellipticités-densités superficielles de solutions aqueuses d'alcools $C_nH_{2n+1}OH$ ($t = 24°C$).

— *pour les fortes densités superficielles*, l'ellipticité devient une fonction linéaire de la densité superficielle. Il est alors possible de définir dans cette zone un incrément d'ellipticité par CH_2. On trouve $\Delta\varepsilon = 3{,}5.10^{-3}$, valeur voisine de celle obtenue antérieurement pour les films insolubles dans l'état « liquide lâche ». Il semblerait toutefois qu'il y ait un léger effet de parité. Cet effet serait à rapprocher de l'effet de parité sur l'adsorbabilité signalé par Bauer et Guastalla ([3]).

Toutes les théories quasi microscopiques de la réflexion relient directement l'ellipticité au tenseur de polarisabilité de la couche de transition par unité de surface. Dans la théorie de Strachan que nous utilisons, l'ellipticité dépend du terme $(\sigma_{\parallel} - n^2 \sigma_{\perp})$ dans lequel $\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité parallèlement et perpendiculaire-

ment à la couche. Étant donné le caractère linéaire de cette expression l'ellipticité d'un film dilué sera une combinaison linéaire des contributions des différentes espèces moléculaires en présence au prorata des surfaces qu'elles occupent. La validité d'une telle relation sur un certain domaine de densités superficielles supposera la stabilité conformationnelle des différentes espèces.

Le fait que dans le cas des alcools l'ellipticité passe par un maximum pourrait donc s'expliquer par une réorganisation de l'eau au voisinage des groupes polaires au fur et à mesure de leur rapprochement, ce que nous savons sur les conformations des chaînes grasses ne permettant pas de l'expliquer. Ainsi les groupes OH donnant lieu à des liaisons hydrogène avec l'eau immédiatement à leur contact induiraient, par un effet coopératif analogue à celui avancé par Frank et Wen, de telles liaisons en chaîne sur la totalité de l'eau comprise entre les groupes polaires lorsque ceux-ci se rapprochent à des distances de l'ordre de 10 Å. A partir d'un certain moment cette structure évoluerait peu, ce qui se traduirait par la partie rectiligne de la courbe. On est alors en droit de penser que l'extrapolation de cette droite à l'axe des ellipticités donne les caractéristiques d'une nouvelle « eau », dont la valeur plus positive de l'ellipticité, comparée à celle de l'eau pure, devrait être interprétée dans le sens d'une structure voisine de celle de l'eau superficielle à basse température.

Les courbes d'ellipticité des sels d'alkyl-triméthyl-ammonium sont différentes ([4]). A peu près rectilignes leur pente est toujours négative, ce qui cette fois conduit à l'idée que la portion aqueuse de la couche superficielle ne subit aucun remaniement notable lors du rapprochement des molécules adsorbées.

En résumé, bien qu'aucun calcul de polarisabilité ne puisse être tenté sur les assises superficielles de l'eau, on peut formuler des hypothèses qualitatives sur leur structure en présence d'une couche adsorbée passant par différents états à deux dimensions, en comparant les effets de différents groupes polaires connus par ailleurs comme « faiseurs » ou « briseurs » de structures.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) L. Ténèbre, *Thèse de Doctorat d'État*, Montpellier, 1971.
([2]) A. I. Rusanov, *Progress in Surface and membrane Science*, 4, 1971, p. 57.
([3]) E. Bauer, J. Guastalla et A. Lizé, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 9, 1968, p. 1444.
([4]) L. Ténèbre, *Chimie, Physique et applications pratiques des agents de surface*, II, 1re partie, 1969, p. 437 (*Comptes rendus du Ve Congrès international de la Détergence*, Barcelone, 9-13 septembre 1968).

Département
de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
route de Mende,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Effet de substituant sur les vibrateurs* ν (OH) *et* ν (CO) *des acides phénylacétiques et* ν (COO^-) *des phénylacétates de potassium.* Note (*) de MM. **Michel Berthelot** et **Christian Laurence**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des relations entre les fréquences de vibration ν (OH), ν (CO) et ν (COO^-) des acides phénylacétiques et des phénylacétates de potassium et le facteur σ^0 de Taft. Certaines déviations aux droites de régression sont attribuées à des phénomènes d'isomérie de rotation.

Les échelles σ^0 de Taft ([1]) et de Yukawa-Tsuno ([2]) ont été établies dans des mélanges d'eau et de solvant polaire à partir des constantes d'ionisation des acides phénylacétiques $XC_6H_4CH_2COOH$ et phénylpropioniques $XC_6H_4CH_2CH_2COOH$ et des constantes de vitesse de saponification des esters correspondants. En vue d'étudier l'influence du solvant sur ces facteurs, nous les avons reliés aux fréquences ν (OH) et ν (CO) d'une série d'acides phénylacétiques substitués, et ν (COO^-) des phénylacétates de potassium, mesurées dans des solvants de polarités variables (tableau).

Tableau

Acides phénylacétiques : ν (OH) *et* ν (CO)
Phénylacétates de K : ν (COO^-)

	Vibrateur					
Substituant	ν (OH) CCl_4 (*a*)	ν (C=O) monomère CCl_4 (*b*)	ν (C=O) dimère CCl_4 (*b*)	ν (C=O) CH_3CN (*c*)	ν_{AS} (COO^-) D_2O (*d*)	ν_S (COO^-) D_2O (*d*)
m-CH_3	3 531,0	1760,4	1715,4	1737,7	1567,7	1388,9
m-OCH_3	3 530,8	1760,6	1713,9	1740,1	1569,3	1387,3
m-OH	3 529,7	–	–	1739,6	–	–
m-F	3 529,0	1764,8	1715,6	1741,5	1571,5	1387,1
m-Cl	3 528,4	1763,6	1716,3	1740,4	1570,0	1386,7
m-CF_3	3 527,4	1765,2	1716,8	1742,4	1573,3	1387,6
m-NO_2	3 524,7	1763,3	1717,3	–	1574,1	1384,7
H	3 531,0	1765,2	1714,3	1738,3	1567,3	1384,7
p-CH_3	3 531,8	1756,8	1713,5	1739,0	1565,4	1389,2
p-OCH_3	3 531,8	1755,8	1713,1	1739,9	1566,4	1389,3
p-OH	3 531,8	–	–	1739,8	–	–
p-F	3 529,7	1759,0	1714,8	1742,5	1568,7	1389,1
p-Cl	3 529,0	1759,3	1715,2	1741,4	1568,4	1387,9
p-CF_3	3 527,5	1761,0	1715,1	1742,2	1571,6	1387,0
p-NO_2	3 525,1	1763,4	1716,8	1742,4	1576,3	1382,5

Spectrophotomètre « Beckman » IR 9. Épaisseur des cellules en millimètres : (*a*) 70; (*b*) 30; (*c*) 1; (*d*) 0,025.
Chaque valeur est la moyenne de cinq mesures (erreur standard de la moyenne : 0,1 cm^{-1}).

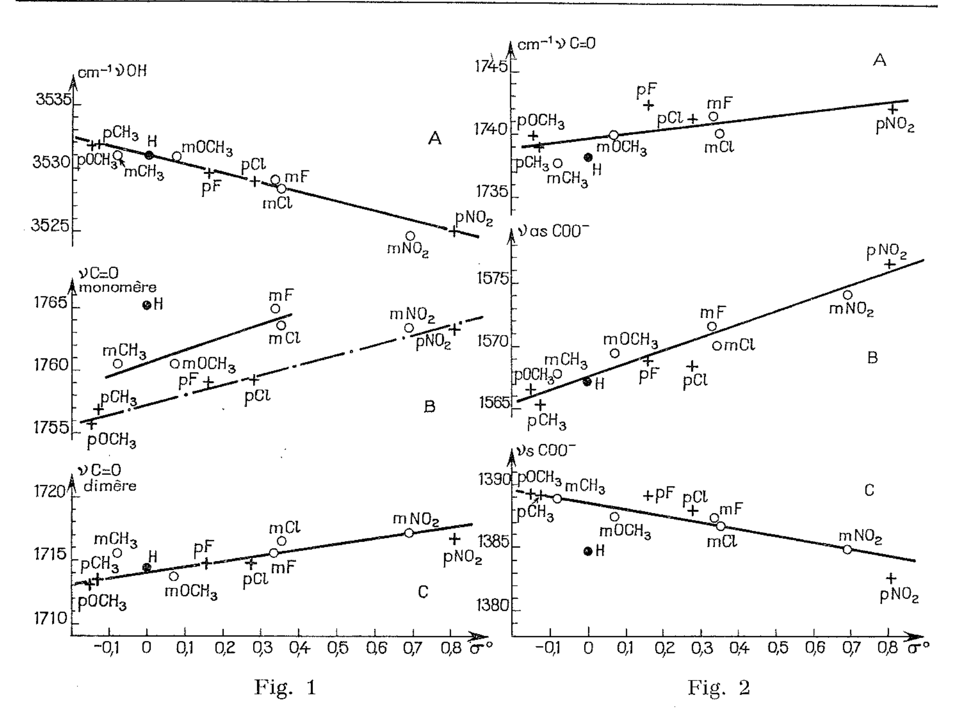


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Acides phénylacétiques. Relations entre σ^0 et

(A) ν (OH) du monomère dans CCl_4. ν (OH) = — 7,5 σ^0 + 3 530,9; coefficient de corrélation R = 0,98; écart type sur ν, s = 0,5 cm^{-1}; nombre de points n = 11.

(B) ν (CO) du monomère dans CCl_4. ν (CO) = 5,8 σ^0 + 1759,9; R = 0,58; s = 2,7 cm^{-1}; n = 11.

(C) ν (CO) du dimère dans CCl_4. ν (CO) = 3,7 σ^0 + 1714,3; R = 0,89; s = 0,7 cm^{-1}; n = 11.

Fig. 2. — Relations entre σ^0 et

(A) ν (CO) du complexe $XC_6H_4CH_2COOH \ldots N{\equiv}C{-}CH_3$. ν (CO) = 4,1 σ^0 + 1739,6; R = 0,73; s = 1,2 cm^{-1}; n = 10.

(B) ν_{as} (COO^-) de $XC_6H_4CH_2COOK$ dans D_2O. ν_{as} (COO^-) = 9,8 σ^0 + 1567,4; R = 0,96; s = 1 cm^{-1}; n = 11.

(C) ν_s (COO^-). ν_s (COO^-) = — 5,5 σ_0 + 1388,3; R = 0,78; s = 1,6 cm^{-1}; n = 11.

1. Acides phénylacétiques. — La précision des régressions de ν (OH) du monomère et de ν (CO) du dimère (fréquences mesurées dans CCl_4) en σ^0 semble autoriser l'application de l'échelle de Taft aux solvants apolaires. Cependant, aucune relation ne lie la fréquence ν (CO) du monomère aux facteurs σ^0, bien que l'on puisse regrouper les points selon trois séries (*fig.* 1 B) :

— les substituants *p*-CH_3, OCH_3, F, Cl, NO_2 et *m*-NO_2;

— les substituants *m*-CH_3, OCH_3, Cl, F;

— l'hydrogène.

Ce comportement particulier du vibrateur ν (CO) du monomère correspond à la dissymétrie de la bande observée pour la plupart des substituants. Cette dissymétrie s'explique probablement par la présence d'isomères de rotation *cis* et gauche analogues à ceux observés pour le phénylacétate d'éthyle ([3]).

L'étude de ce composé dans différents solvants a montré de plus que les solvants polaires favorisaient la bande de plus haute fréquence et qu'à la limite l'acétonitrile (constante diélectrique D = 37,5) éliminait la forme absorbant aux basses fréquences. De même avec ce solvant nous espérions stabiliser la conformation la plus polaire des acides phénylacétiques. Malheureusement, on observe toujours des bandes ν (CO) complexes avec certains substituants (en particulier m-NO_2) et les corrélations ν (CO) — σ^0 restent médiocres, bien que l'on observe une tendance à un rassemblement des points au voisinage d'une droite unique (*fig.* 2 A).

2. PHÉNYLACÉTATES DE POTASSIUM. — Cette fois les bandes d'absorption ν_s et ν_{as} (COO^-) des phénylacétates de potassium en solution dans l'eau lourde (D = 78,3) sont symétriques. L'imprécision des relations pourrait provenir de couplages mécaniques avec les vibrations voisines (vibrations ν_{16} du cycle pour ν_{as} COO^-) ([4]).

3. CONCLUSION. — On ne peut mesurer avec précision les effets de substituants des molécules $XC_6H_4CH_2COOH$ dans un solvant apolaire avec les facteurs σ^0 déterminés dans des solvants aqueux. L'origine de cet échec réside dans l'isomérie de rotation inhérente à la présence du groupe méthylène. Cette isomérie semble peu affecter les propriétés physiques de ces molécules mesurées dans les solvants aqueux [([1]), ([2])]. On ne peut cependant exclure qu'elle soit la cause de certaines déviations observées par Yukawa et Tsuno ([5]) dans leur récente étude statistique des réactivités chimiques des molécules $XC_6H_4CH_2Y$ (Y : groupe fonctionnel variable).

(*) Séance du 26 février 1973.

([1]) R. W. TAFT, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1805.
([2]) Y. YUKAWA, Y. TSUNO et M. SAWADA, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 39, 1966, p. 2274.
([3]) M. BURBAN, *D. E. A.*, Nantes, 1971; M. BURBAN et G. GUIHENEUF, Communication à la Société chimique de France, Brest, 10 novembre 1972.
([4]) J. L. BELLAMY, *Advances in infrared group frequencies*, Methuen, 1968, p. 237.
([5]) Y. YUKAWA, Y. TSUNO et M. SAWADA, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 1972, 45, p. 1198.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire
U. E. R. de Chimie,
38, boulevard Michelet,
44000 Nantes.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Utilisation des courbes d'enthalpie d'excès des mélanges de liquides peu miscibles à des fins analytiques.* Note (*) de Mme **Maria Woycicka**, MM. **Dominique Richon** et **André Viallard**, présentée par M. Georges Champetier.

Les formes particulières des courbes d'enthalpie d'excès pour les mélanges hétérogènes liquide/liquide sont mises à profit pour accéder à la solubilité réciproque des liquides en présence et à la teneur de l'un des réactifs en faibles quantités de l'autre.

Les résultats présentés ont été obtenus dans le cas des mélanges eau-acétate d'éthyle, mais ils ont un caractère tout à fait général et, de ce fait, sont applicables à tout mélange de liquides de faible miscibilité mutuelle.

1. Détermination de la solubilité mutuelle. — Si l'on considère un mélange binaire constitué de deux phases α et β, on démontre que

$$h^{E} = h_{\alpha}^{E*} + \frac{h_{\beta}^{E*} - h_{\alpha}^{E*}}{x^{\beta*} - x^{\alpha*}} (x - x^{\alpha*}) = a + bx,$$

avec h^{E}, enthalpie molaire d'excès du mélange (A + B);
x, fraction molaire du constituant B;
h_{φ}^{E*}, enthalpie molaire d'excès de la phase φ à saturation;
x_{φ}^{*}, fraction molaire de B dans la phase φ à saturation.

On démontre que les parties de la courbe $h^{E}(x)$ des domaines homogènes et hétérogène se raccordent en un point anguleux. Cette singularité pourra être mise à profit pour déterminer la miscibilité mutuelle des deux constituants A et B. La précision de la méthode dépendra de la différence de pente des tangentes et sera limitée par celle de la mesure calorimétrique. L'utilisation de microcalorimètres pourra permettre d'accéder à de très faibles effets thermiques, donc à de très faibles concentrations.

L'intérêt de la méthode réside dans le fait qu'elle ne nécessite pas la séparation en thermostat des deux phases saturées, opération toujours délicate en milieu liquide, particulièrement lorsque les solubilités sont très faibles. La solubilité réciproque de l'eau et des substances organiques sera un domaine particulièrement intéressant à explorer.

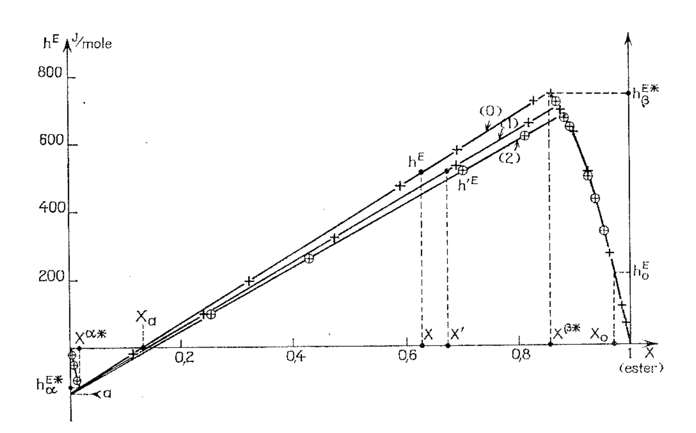
Remarque. — L'existence d'une vitesse finie d'atteinte des équilibres nécessite l'utilisation d'un calorimètre à flux susceptible d'intégrer dans le temps tous les effets thermiques.

Application : Mélanges eau-acétate d'éthyle. — Les mélanges ont été effectués à 25°C, avec de l'eau distillée et de l'acétate d'éthyle purifié par chromatographie en phase vapeur. Les effets thermiques ont été suivis à l'aide d'un calorimètre « CRMT », les aires des « thermogrammes » étant déterminées par pesée.

La courbe d'enthalpie d'excès de ces mélanges se situe de part et d'autre de la valeur $h^E = 0$ (voir *fig.*).

$$\text{Avec } h_\alpha^{E*} = -116 \text{ J.mole}^{-1} : \quad x^{\alpha *} = 0{,}0162_5 ;$$
$$\text{»} \quad h_\beta^{E*} = +745 \text{ J.mole}^{-1} : \quad x^{\beta *} = 0{,}85_5 .$$

Remarque. — Il existe un mélange athermique par compensation, et ce pour $x = x_a = 0{,}131$. L'expérience montre d'ailleurs que dans le voisinage de ce point on obtient des « thermogrammes » traduisant d'abord une enthalpie d'excès positive, ensuite une enthalpie d'excès négative.



Courbes d'enthalpie molaire d'excès pour les mélanges :
eau-acétate d'éthyle pur : (0); eau-(acétate d'éthyle + eau) : (1), (2) à 25°C.
⊕ M. Woycicka; + D. Richon.

Ce phénomène s'explique très bien par une différence de grandeur entre les flux thermiques associés à la saturation de la phase aqueuse en ester et à celle de la phase ester en eau. On a donc là, par l'étude des formes des « thermogrammes » un moyen d'accéder à la cinétique d'atteinte des équilibres en milieu hétérogène liquide/liquide.

Résultats. — On trouve :

$$x^{\alpha *} = 0{,}0162_5, \qquad x^{\beta *} = 0{,}85_5,$$

alors que des données de la littérature on déduit :

$$(a) \quad x^{\alpha *} = 0{,}016\,24 \quad (^1); \qquad (c) \quad x^{\beta *} = 0{,}861 \quad (^1);$$
$$(b) \quad x^{\alpha *} = 0{,}014\,87 \quad (^1); \qquad (d) \quad x^{\beta *} = 0{,}87 \quad (^1).$$

2. Détermination de la pureté de l'un des réactifs (dans le cas où A serait présent comme impureté dans B). — Soit x' et h'^E les valeurs apparentes de x et h^E, on a alors dans le domaine hétérogène :

$$h'^E = a + x' \left\{ \frac{b - a\left[1 + \dfrac{1-x_0}{x_0}\dfrac{M_A}{M_B} - \dfrac{1}{x_0}\right] - \dfrac{h_0^E}{x_0}}{1 + \dfrac{1-x_0}{x_0}\dfrac{M_A}{M_B}} \right\} = a + b'\,x',$$

où : a représente l'ordonnée à l'origine de la droite, associée au milieu hétérogène, que l'on obtiendrait si B était pur;

b la pente de cette même droite;

x_0 la fraction molaire de B dans B souillé de A;

h_0^E l'enthalpie molaire d'excès pour le mélange que constitue B impur;

M_A et M_B les masses molaires de A et B.

La présence de A comme impureté dans B se traduit, pour le domaine hétérogène, par une simple perturbation de pente des courbes $h^E(x)$ qui restent des droites passant par un point fixe de coordonnées $(0, a)$ (voir *fig.*).

Cette propriété des mélanges considérés va permettre, par simple comparaison des pentes des droites obtenues en milieu hétérogène avec B pur et B impur, de déterminer la teneur en impureté A dans B.

Il suffit pour cela de connaître la courbe $h^E(x)$ obtenue avec des constituants A et B purs. La valeur du rapport h_0^E/x_0 qui figure dans l'expression de la pente b' pourra être estimée de façon suffisamment approchée, si l'on remarque que, dans la mesure où A est en très faible quantité dans B (impureté), la courbe $h^E(x)$ peut être assimilée dans le voisinage de $x = 1$ à sa tangente :

$$h^E \# A(1-x); \qquad \frac{h_0^E}{x_0} \# A\frac{1-x_0}{x_0}.$$

Il est donc nécessaire de connaître cette courbe. Une abaque : $b'/b = f_{A.B}(x_0)$ pourra être calculée et construite pour un couple (A.B).

Les pentes des droites pourront être déterminées par la méthode des moindres carrés, facile à mettre en œuvre ici, la valeur du rapport des pentes b'/b portée sur l'abaque donnera directement x_0.

Remarque. — Une relation approchée peut aussi être utilisée en posant $1 - x_0 = \varepsilon$. Un développement au premier ordre conduit à la relation

$$\varepsilon \# \frac{b-b'}{(b+a)\dfrac{M_A}{M_B} - a + A}.$$

Application. — La méthode a été appliquée à la détermination de la teneur en eau dans de l'acétate d'éthyle.

Une solution eau-acétate d'éthyle de teneur en eau connue a été réalisée par addition d'eau à un ester obtenu par chromatographie préparative (colonne carbowax 20 % sur « Chromosorb »). Une courbe $h^E(x)$ a été construite dans le domaine $0 < x < 1$ avec de l'ester purifié par chromatographie; deux courbes $h'^E(x')$ ont été construites pour le domaine des mélanges hétérogènes obtenus avec de l'ester hydraté. Ce sont les courbes (1) et (2).

Les résultats obtenus sont les suivants (teneur en eau) :

$$\varepsilon_{0\,\text{mesuré}} = (1 - x_0) = 0{,}0076, \quad \varepsilon_{0\,\text{réel}} = 0{,}0080 \pm 0{,}0002;$$
$$\varepsilon_{0\,\text{mesuré}} = (1 - x_0) = 0{,}0112, \quad \varepsilon_{0\,\text{réel}} = 0{,}0108 \pm 0{,}0003.$$

Voir courbes (1) et (2) sur la figure.

Conclusion. — La méthode proposée paraît intéressante, particulièrement dans le cas où l'impureté est l'eau et le corps principal est une substance organique. Elle pourra remplacer la méthode classique de Karl Fischer lorsque celle-ci ne peut être appliquée, ce qui est le cas pour le système cité en exemple. Sa précision et sa sensibilité seront fonction de celles des déterminations calorimétriques, mais aussi des formes et caractéristiques des courbes $h^E(x)$ et du rapport des masses molaires.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Seidell, *Solubilities of organic compounds*, 3e éd., 2e volume, Van Nostrand, p. 244.

Instytut Chemii Frzycznej Pan,
Académie Polonaise des Sciences,
Varszaqa 42,
Kasprzaka 44/52, *Pologne;*

École Nationale Supérieure de Chimie,
boulevard Côte-Blatin,
63000 *Clermont-Ferrand*
et
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimique,
Groupe de Chimie physique,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
B. P. n° 45, 63170 *Aubière.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le méthanol en présence de donneurs de protons.* Note (*) de MM. **Jacky Paris** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'aspect des polarogrammes dépend de l'acidité des solutions et de la valeur du rapport R = (concentration en donneurs de protons)/(concentration en dépolarisant).

Nous exposons dans la présente Note les résultats de l'étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution 2.10^{-4} M ou 5.10^{-4} M dans le méthanol purifié, dont la teneur en eau déterminée par la méthode de Karl-Fischer est de 0,015 M environ, en présence de mélanges tampons 10^{-2} M.

Nous avons utilisé le polarographe Tacussel à trois électrodes PRG 2, l'électrode de comparaison étant une électrode au calomel dont la jonction est assurée par une solution méthanolique saturée de chlorure de lithium.

L'acidité a été repérée par le p-$CH_3OH_2^+$ de la solution, défini par la relation

$$p\text{-}CH_3OH_2^+ = -\log_{10} a_{CH_3OH_2^+},$$

où $a_{CH_3OH_2^+}$ représente dans l'échelle molale, l'activité du proton solvaté.

Nous avons décrit précédemment la pile réversible utilisée pour déterminer p-$CH_3OH_2^+$ [1] et indiqué les corrections rendues nécessaires par la présence du sel de fond [2].

Les résultats de nos expériences montrent que lorsque p-$CH_3OH_2^+$ est supérieur à 6, la réduction polarographique du nitrobenzène (2.10^{-4} M) se traduit par une seule vague de diffusion. En milieu plus acide (p-$CH_3OH_2^+$ inférieur à 6), intervient un second stade de réduction à caractère non diffusionnel (*fig.* 1).

La variation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ de la vague de diffusion en fonction de p-$CH_3OH_2^+$ est linéaire :

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta p\text{-}CH_3OH_2^+} = 0{,}063 \text{ V/unité } p\text{-}CH_3OH_2^+.$$

Comme d'autre part la hauteur de cette vague reste constante quelle que soit l'acidité des solutions, le processus de réduction doit être le même dans tout le domaine étudié.

Aux concentrations en nitrobenzène de l'ordre de 10^{-3} M, nous avons constaté que la vague de réduction des protons solvatés était d'une hauteur

beaucoup moins importante que celle observée lorsque le mélange tampon est seul en solution. Cette observation nous a amené à étudier l'influence de la variation du rapport

$$R = \frac{\text{(concentration en donneur de proton)}}{\text{(concentration en nitrobenzène)}}$$

sur la modification des polarogrammes, comme l'ont fait précédemment Ibarz et Pladellorens [3] pour la réduction du nitrobenzène en milieu hydroalcoolique, et également Chambers, Cadle et Tice [4] lors de la réduction du parachloronitrobenzène en solution dans l'acétonitrile.

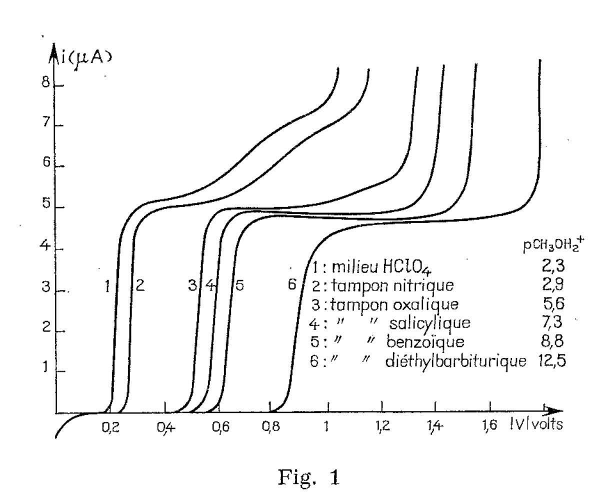


Fig. 1

La figure 2 représente l'évolution des polarogrammes avec des concentrations croissantes en donneur de proton, T_{II} (acide nitrique en présence de nitrate de sodium en excès), pour une concentration constante en nitrobenzène égale à 5.10^{-4} M/l.

Pour les valeurs de R inférieures à une valeur limite R_L, la vague de réduction du nitrobenzène observée en milieu d'acidité non fixée, de courant limite i_0 est dédoublée en deux vagues de courants limites i_1 et i_2 tels que $i_1 + i_2 = i_0$.

— i_1 le courant limite de la première vague croît proportionnellement à la concentration en donneur de proton T_{II}, au détriment de i_2 et est égal au courant limite de réduction de T_{II} à la même concentration en l'absence de nitrobenzène.

— La seconde vague de courant limite i_2 représente la réduction du nitrobenzène par les protons du solvant.

Ceci confirme qu'il intervient autant de protons que d'électrons au cours du premier stade de réduction du nitrobenzène.

Pour $R = R_L$, le donneur de proton et le nitrobenzène arrivent à la surface de l'électrode suivant le rapport des coefficients stœchiométriques de l'équation de réduction électrochimique consommant n électrons par molécule de nitrobenzène, d'où la relation entre leurs flux de diffusion :

$$KC_{T_H}(D_{T_H})^{1/2} = n\,K\,C_{\Phi NO_2}(D_{\Phi NO_2})^{1/2}.$$

Soit

$$R_L = n\left(\frac{D_{\Phi NO_2}}{D_{T_H}}\right)^{1/2},$$

D_{T_H} et $D_{\Phi NO_2}$ représentant les coefficients de diffusion des deux substances.

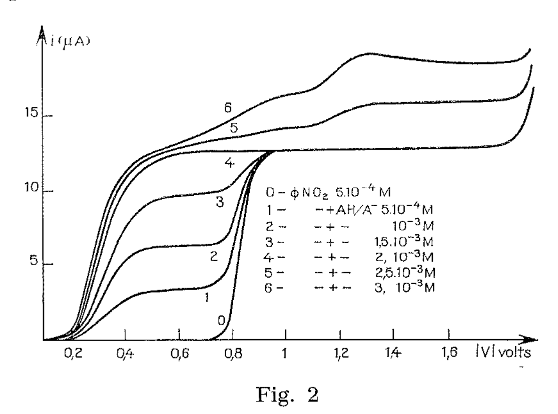


Fig. 2

Le tableau suivant représente les différentes valeurs de R_L suivant la nature de T_H.

TABLEAU

Nature de T_H	R_L
Acide perchlorique	4,0
» nitrique	4,0
» salicylique	4,6
» benzoïque	4,1

Pour R supérieur à R_L, la vague de réduction des protons est observée. En milieu acide fort, elle apparaît en même temps que la seconde vague de réduction du nitrobenzène, ce qui confirme le caractère non diffusionnel de celle-ci.

La valeur totale du courant est proportionnelle à la concentration de l'acide en solution puisque T_H est tout d'abord consommé lors de la réduction du nitrobenzène (n T_H pour n électrons mis en jeu) puis réduit (1 T_H pour un électron).

Les structures du nitrobenzène et de l'acide benzoïque étant semblables, les coefficients de diffusion de ces deux substances ont des valeurs voisines.

La valeur $R_L = 4{,}1$ déterminée lors de l'emploi du tampon benzoïque permet de retrouver le nombre d'électrons intervenant au cours du premier stade de réduction d'une molécule de nitrobenzène, égal à 4, valeur en accord avec les résultats obtenus d'autre part par réduction coulométrique.

Ces résultats expérimentaux sont analogues à ceux obtenus en solution hydro-alcoolique où il est admis le mécanisme de réduction suivant :

$$\Phi\,NO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow \Phi\,NHOH + H_2O,$$
$$\Phi\,NHOH + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow \Phi\,NH_2 + H_2O.$$

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) J. PARIS et P. BELIN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 569.
(2) J. PARIS et P. BELIN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 905.
(3) J. IBARZ et J. PLADELLORENS, *Anales de Fisica y Quimice*, 60 (B), 1964, p. 257.
(4) J. Q. CHAMBERS, P. R. TICE et S. CADLE, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 3517.

Université de Tours,
Laboratoire de Chimie physique,
Avenue Monge,
Parc de Grandmont,
37000 *Tours.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse de quatre bandes d'une nouvelle transition* $^1\Pi-^1\Pi$ *du radical* P_2. Note (*) de MM. **Jacques Malicet**, **Jean Brion** et **Henri Guenebaut**, transmise par M. Georges Champetier.

Quatre bandes d'un nouveau système électronique du radical P_2 sont observées dans le domaine visible et analysées. La détermination des constantes vibrationnelles et rotationnelles conduit à identifier l'état inférieur de la transition (A $^1\Pi_g$). L'extension de la classification vibrationnelle de la transition A $^1\Pi_g$—X $^1\Sigma_g^+$ étudiée par Douglas et Rao confirme de façon satisfaisante cette hypothèse qui permet de conclure à une transition du type B $^1\Pi_u$—A $^1\Pi_g$.

Nous avons signalé dans une Note précédente [1] l'existence dans le domaine d'émission du système C $^3\Pi_u$—B $^3\Pi_g$ du radical P_2 d'un certain nombre de bandes non identifiées. Quatre de celles-ci, dégradées vers le rouge et dont les têtes se situent aux longueurs d'onde suivantes : 6 268,0, 6 412,3, 6 516,0 et 6 672,0 Å environ ont pu être attribuées au radical P_2. Nous avons porté dans les tableaux I, II et III tous les résultats concernant cette nouvelle transition (respectivement : schéma de Deslandres classifications rotationnelles, constantes vibrationnelles et rotationnelles déduites de ces classements).

TABLEAU I

Transition B $^1\Pi_u$—A $^1\Pi_g$

v' v''.....	0	1		2
0................	–	15 590,8	(607,2)	14 983,6
		(358,8)		(359,0)
1................	–	15 949,6	(607,0)	15 342,6

Les bandes observées présentent une structure caractéristique de transitions Π—Π ou Δ—Δ (absence de raies Q : $\Delta\Lambda = 0$; observation de raies R ou P pour toute valeur du nombre quantique J : transition Σ—Σ exclue). La comparaison avec les résultats obtenus par Douglas et Suryanarayana Rao [2] pour le système A $^1\Pi_g$—X $^1\Sigma_g^+$ nous permet de penser que l'état A $^1\Pi_g$ est l'état inférieur de ce nouveau système et que nous observons par conséquent une transition du type B $^1\Pi_u$—A $^1\Pi_g$, analogue au système de Gaydon-Herman pour N_2. Notre hypothèse est fondée sur la comparaison :

— des $\Delta_2 F(J)$ relatifs au niveau $v = 1$ de l'état A $^1\Pi_g$, seul commun aux deux transitions (la recherche du niveau $v = 0$ s'étant, jusqu'à présent, révélée infructueuse);

TABLEAU II

λ (tête).	6 672,1		6 516,0		6 412,3		6 268,0	
J	R	P	R	P	R	P	R	P
8...	14 984,48	976,78	15 343,00	335,43	15 591,57	583,86	–	–
9...	984,19	975,51	342,56	334,16	591,16	582,56	–	–
10...	983,72	974,18	341,99	332,71	590,71	581,21	–	–
11...	983,12	–	341,34	331,22	–	–	15 948,05	937,94
12...	982,59	–	340,59	329,51	589,52	–	947,28	936,25
13...	981,92	–	339,69	327,82	588,83	576,52	946,39	934,48
14...	981,11	–	338,76	325,94	587,95	574,79	945,40	932,61
15...	980,19	966,18	337,69	324,00	587,00	572,95	944,29	930,59
16...	979,34	964,29	336,54	321,96	586,00	571,00	943,08	928,50
17...	978,21	962,35	335,27	319,81	584,82	569,01	941,74	926,32
18...	977,07	960,30	333,90	317,58	583,68	566,89	940,33	924,01
19...	975,83	958,16	332,44	315,23	582,38	564,77	938,76	921,58
20...	974,55	955,93	330,87	312,76	581,00	562,50	937,21	919,11
21...	973,12	–	329,21	310,22	579,55	560,02	935,42	916,45
22...	–	951,28	327,44	–	578,06	557,57	933,56	913,74
23...	–	–	325,58	–	576,15	554,97	931,63	910,90
24...	–	946,15	323,62	301,99	574,52	552,32	929,58	908,01
25...	–	943,48	321,52	299,04	572,64	549,60	927,45	904,91
26...	964,74	940,73	319,35	296,01	570,73	546,68	925,16	901,78
27...	962,79	937,88	317,08	292,83	568,69	543,80	922,78	898,53
28...	–	934,95	314,70	289,58	566,56	540,73	920,31	895,19
29...	958,63	931,92	312,22	286,22	564,35	537,63	917,72	891,73
30...	956,43	928,81	–	282,77	562,02	534,35	915,02	888,17
31...	954,12	925,61	–	279,20	559,56	531,12	912,23	884,51
32...	951,73	922,34	–	275,53	557,15	527,72	909,34	880,74
33...	949,24	918,94	301,25	271,76	554,49	524,21	906,34	876,83
34...	946,70	915,48	298,26	267,91	551,84	520,64	903,24	872,87
35...	944,02	911,92	295,16	263,93	549,06	516,95	900,01	868,76
36...	941,27	908,27	291,95	259,86	546,19	513,20	896,66	864,56
37...	938,43	904,52	288,66	255,67	543,24	509,32	893,25	860,23
38...	935,50	900,71	285,25	251,39	540,16	505,37	889,69	855,81
39...	932,48	896,79	281,72	247,01	537,01	501,28	886,05	851,27
40...	929,37	892,78	–	242,53	533,76	497,17	882,29	846,66
41...	926,17	888,69	274,38	237,93	530,45	492,92	878,41	841,93
42...	922,90	884,49	270,56	–	526,98	488,57	874,45	837,05
43...	919,50	880,23	266,55	228,45	523,44	484,18	–	832,17
44...	916,04	875,91	262,57	223,53	519,83	479,66	866,13	–
45...	912,43	871,40	258,42	218,51	516,12	475,05	861,97	–
46...	908,80	866,86	254,16	213,40	512,29	470,35	857,42	816,66
47...	905,08	862,22	249,80	208,20	508,38	465,55	–	–
48...	901,23	857,49	245,33	202,85	504,37	460,65	848,26	805,76
49...	897,31	852,68	240,76	–	500,30	455,69	843,61	–
50...	893,28	847,74	236,09	–	496,09	450,62	838,67	–
51...	889,18	842,77	231,30	–	491,83	445,42	–	–
52...	884,98	837,68	226,41	–	487,43	440,14	–	–
53...	880,69	832,51	221,39	–	482,97	434,78	–	–
54...	876,30	827,23	216,30	–	478,39	428,39	–	–
55...	871,84	821,87	211,07	–	473,78	423,78	–	–
56...	867,26	816,45	205,75	–	468,96	–	–	–
57...	862,60	810,88	–	–	464,22	–	–	–

— des constantes rotationnelles B_v déterminées expérimentalement ou extrapolées ;

— de ΔG (1/2) et ΔG (3/2) obtenus avec précision à partir des ν_0 et conduisant à une valeur satisfaisante de $\omega_e x_e$ (*voir* tableau III).

TABLEAU III

	Constantes vibrationnelles	Constantes rotationnelles		
		B_e	α_e	D_v
État supérieur $B\,^1\Pi_u$...	$\Delta G'(1/2) = 358,9$ $\omega'_e = 391,3$ $\omega'_e x'_e = 16,2$ (*)	0,2300	$6,0.10^{-3}$	$3,3.10^{-7}$
État inférieur $A\,^1\Pi_g$...	$\omega''_e = 618,78$ (**) $\omega''_e x''_e = 2,92$ (**)	$0,2752_5$	$1,7.10^{-3}$	$2,2.10^{-7}$

(*) Calculé à partir de α_e (formule de Pekeris).

(**) Valeurs calculées à partir de $\Delta G\,(1/2) = 612,94\ cm^{-1}$ (Douglas et Rao) et $\Delta G\,(3/2) = 607,1\ cm^{-1}$ (présent travail).

Le classement vibrationnel (tableau IV) donnerait : $\omega''_e = 617,7\ cm^{-1}$, $\omega''_e x''_e = 2,9\ cm^{-1}$.

Afin de confirmer cette hypothèse concernant l'identification de l'état inférieur de la transition à l'état $A\,^1\Pi_g$, nous avons repris l'étude du système $A\,^1\Pi_g — X\,^1\Sigma_g^+$ de Douglas et Rao limitée, à notre connaissance, aux seuls niveaux $v' = 0$ et $v' = 1$. Nous ne disposons actuellement que d'enregistrements effectués sous faible dispersion (10 Å/mm environ). Toutefois, nous sommes déjà en mesure d'étendre les classifications vibrationnelles jusqu'au niveau $v' = 9$.

TABLEAU IV

Transition $A\,^1\Pi_g — X\,^1\Sigma_g^+$

Séquence		ν (tête) (cm⁻¹)	Séquence		ν (tête) (cm⁻¹)	Séquence		ν (tête) (cm⁻¹)
—4			—2			0		
v'	v''		v'	v''		v'	v''	
1	5...	31 234,1	3	5...	32 444,0	0	0...	34 438,9 (*)
2	6...	31 094,7	4	6...	32 289,7	2	2...	34 112,4
3	7...	30 955,3	5	7...	32 129,2	3	3...	33 948,8
—3			6	8...	31 984,0	+1		
0	3...	32 129,2 (*)	7	9...	31 839,7	1	0...	35 050,8 (*)
1	4...	31 984,0 (*)	8	10...	31 679,1	2	1...	34 881,8 (*)
2	5...	31 839,7 (*)	—1			+2 ...		
3	6...	31 693,4	0	1...	33 663,8 (*)	2	0...	35 657,2 (*)
5	8...	31 397,7	1	2...	33 505,4 (*)	3	1...	35 483,8 (*)
6	9...	31 254,4	2	3...	33 351,6	+3		
7	10...	31 112,2	4	5...	33 037,3	3	0...	36 260,1 (*)
—2			8	9...	32 405,8	4	1...	36 077,5
0	2...	32 893,5 (*)	9	10...	32 238,2	+4 ...		
1	3...	32 743,7 (*)				5	1...	36 662,6
2	4...	32 590,9				+5		
						5	0...	37 432,2

(*) Déjà observées.

Nous les avons regroupées dans le tableau IV dans lequel nous avons indiqué (*) un certain nombre de têtes de bandes préalablement signalées par Verma et Broïda [3] en plus de celles observées par Douglas et Rao. Compte tenu de la précision de nos mesures, nous voyons dans ces derniers résultats la confirmation satisfaisante de l'hypothèse émise [$\Delta G\,(3/2)_{\text{moyen}} = 606{,}5\ \text{cm}^{-1}$ au lieu de $607{,}1\ \text{cm}^{-1}$].

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) J. Brion, J. Malicet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 551.
(2) A. E. Douglas et K. Suryanarayana Rao, *Can. J Phys.*, 36, 1958, p. 565-570.
(3) R. D. Verma et H. P. Broïda, *Can. J. Phys.*, 48, 1970, p. 2991-2995.

Laboratoire de Chimie physique,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
U. E. R. Sciences,
B. P. n° 347,
51062 *Reims-Cedex.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution de l'europium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini* $EuSn_3$. Note (*) de

M. **Abderrahman Bacha**, Mmes **Catherine Chatillon-Colinet**, **Annick Percheron**, MM. **Jean-Claude Mathieu** et **Jean-Claude Achard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de dissolution de l'europium dans l'étain a été mesurée à 957 K. Elle a permis de déterminer l'enthalpie partielle limite de l'europium à 957 K : $\Delta\overline{H}^{\infty}_{(Eu)} = -42,61$ kcal.at-g^{-1}.

La chaleur de dissolution du composé $EuSn_3$ a été déterminée; on en déduit en tenant compte de la chaleur de dissolution de l'europium son enthalpie de formation à 295,7 K : $\Delta H_f = -50,48$ kcal.mole^{-1}.

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits [1].

L'europium étant volatil les mesures sont effectuées sous une pression de 10^{-1} Torr d'hélium.

Le bain solvant est constitué de 2 at-g environ d'étain (99,97 %) préalablement désoxydé par fusion prolongée sous vide.

L'europium, étant très oxydable, a été spécialement préparé par réduction du sesquioxyde d'europium (99,99 %) par du lanthane métallique (99,9 %) dans un four à résistance interne fonctionnant sous ultra-vide.

Le composé défini $EuSn_3$ est préparé par cofusion des deux constituants dans des nacelles de tantale soudées en atmosphère d'argon purifié, et refroidissement lent. L'analyse thermique indique une fusion congruente à 1089 ± 5 K. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées type $AuCu_3$. La valeur du paramètre déterminé par la méthode Nelson-Riley à partir des clichés de diffraction de rayons X est $a = 4,738 \pm 0,001$ Å.

L'examen micrographique permet de confirmer l'état monophasique des échantillons. L'europium et le composé $EuSn_3$, en raison de leur très grande réactivité avec l'atmosphère, ont été manipulés en atmosphère inerte d'argon.

L'étalonnage de l'appareil est obtenu par additions de masses connues d'étain, la variation d'enthalpie de cet élément étant déduite de la compilation de Hultgren [2]. L'étude de la dissolution de l'europium est réalisée par additions successives selon la réaction

$$(1) \qquad \langle Eu \rangle_{T_0} + n\,((Eu_x, Sn))_T \rightarrow (n+1)\,((Eu_{x+dx}, Sn))_T \quad (Q_1).$$

Lors d'une addition la fraction atomique x nulle ou petite varie d'une quantité dx faible ($dx < 8.10^{-4}$). L'effet thermique mesuré Q_1 rapporté à 1 at-g de soluté est la somme de la variation d'enthalpie de l'europium

de T_0 (295,7 K) jusqu'à T déduite également de la compilation de Hultgren [3] et de son enthalpie partielle $\Delta\overline{H}_{T\langle Eu\rangle} = \overline{H}_{T(Eu)} - H^0_{T\langle Eu\rangle}$ à la température T et pour la concentration $x + (dx/2)$. Deux séries de mesures ont été effectuées respectivement à 955,5 et 958,5 K. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau ci-dessous et représentés sur la figure. Dans

TABLEAU

Série 1 : T = 955,5 K

Eu	
x_{Eu} (10^3)	$-Q_1$ (kcal.at-g^{-1})
1,605	36,67
2,279	34,71
3,178	36,90
4,036	37,40
4,686	37,45

Série 2 : T = 958,5 K

Eu		$EuSn_3$		
x_{Eu} (10^3)	$-Q_1$ (kcal.at-g^{-1})	x_{Eu} (10^3)	Q_2 (kcal.mole^{-1})	$-\Delta H_f$ (kcal.mole^{-1})
0,161	33,86	1,464	33,31	50,33
1,251	35,06	1,695	32,42	49,48
2,062	37,33	3,487	35,01	52,37
4,280	36,83	4,912	33,02	50,61
4,628	35,88	5,222	32,70	50,35
5,505	35,51	6,006	31,19	48,97
5,717	34,90	6,330	33,41	51,24
6,647	37,98	7,439	32,31	50,33
7,036	35,23	7,845	31,18	49,27
8,259	37,66	8,994	33,60	51,88
8,629	36,08			

le domaine de concentration étudié $0 < x < 10^{-2}$ la chaleur de dissolution Q_1, et la variation d'enthalpie partielle $\Delta\overline{H}_{\langle Eu\rangle}$ peuvent être traduites avec une dispersion maximale de 4 % par des droites dont les coefficients numériques ont été déterminés par la méthode des moindres carrés :

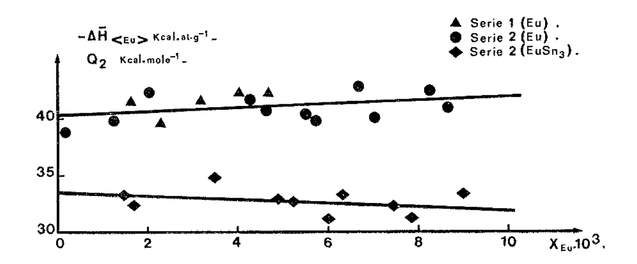
$$Q_1 = -35,48 - 167\, x_{Eu} \quad (\text{kcal.at-g}^{-1}),$$
$$\Delta H_{\langle Eu\rangle} = -40,4 - 167\, x_{Eu} \quad (\text{kcal.at-g}^{-1}).$$

L'extrapolation à dilution infinie de ces résultats conduit à la valeur limite de l'enthalpie partielle de l'europium dans l'étain $\Delta\overline{H}^{\infty}_{\langle Eu\rangle} = -40,4$ kcal. On en déduit l'enthalpie partielle limite de l'europium dans l'étain $\Delta\overline{H}^{\infty}_{(Eu)}$ en prenant comme référence l'europium liquide sous refroidi à la température T : 42,61 kcal.

Les dissolutions du composé sont réalisées suivant la réaction

$$(2) \qquad \langle EuSn_3 \rangle_{T_0} + n\,((Eu_x, Sn))_T \rightarrow (n+4)\,((Eu_{x+dx}, Sn))_T \quad (Q_2),$$

où x varie dans la même gamme de concentration que pour la réaction (1). Les dissolutions du composé défini ont été alternées avec celles de l'europium au cours d'une même série de mesures (série 2). Les effets thermiques mesurés Q_2 rapportés à 1 mole de composé sont également rassemblés dans le tableau et sur la figure. Dans le domaine de concentration étudié



$0 < x < 9.10^{-3}$ ces résultats peuvent être représentés par une droite dont les coefficients numériques ont été calculés par la méthode des moindres carrés :

$$Q_2 = 33{,}50 - 129\,x_{Eu} \quad (\text{kcal.mole}^{-1}).$$

La dispersion maximale observée est de 6 %. Les pentes des droites représentatives de Q_1 et Q_2 obtenues lors des dissolutions du métal pur d'une part et du composé $EuSn_3$ d'autre part sont théoriquement identiques. Elles sont dans les deux cas assimilées au coefficient d'interaction enthalpique binaire de l'élément des terres rares dans l'étain liquide. Les valeurs de ce coefficient, déterminées expérimentalement lors de la dissolution du métal d'une part et du composé d'autre part, sont en bon accord, compte tenu de la précision des résultats : — 167 et — 129 kcal.mole^{-1}. Ceci a permis de limiter la détermination de l'enthalpie de dissolution du composé $EuSn_3$ à une seule série de mesures.

La combinaison des réactions (1) et (2) conduit, compte tenu de la valeur de l'enthalpie de l'étain, à l'enthalpie de formation, ΔH_f, du composé $EuSn_3$ à T_0 (*voir* tableau). L'enthalpie de formation est théoriquement indépendante de la concentration en europium dans l'étain. La valeur moyenne des 10 déterminations, affectée de son écart maximal, est

$$\Delta H_{f\,EuSn_3} = -\,50{,}48 \pm 1{,}85 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

L'enthalpie partielle limite de l'europium dans l'étain et la chaleur de formation du composé $EuSn_3$ ont des valeurs négatives très élevées qui mettent en évidence de fortes interactions entre l'europium et l'étain.

Les divers systèmes formés par les métaux des terres rares et l'étain, étudiés jusqu'ici [(5) à (10)], présentent la même particularité.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) J.-C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, *Thermodynamics*, I, Atomic Energy Agency, I. A. E. A., Vienne, 1966, p. 75.

(2) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley, New York, 1963.

(3) R. HULTGREN, R. L. ORR et K. K. KELLEY, Supplement to *Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, University of California, Berkeley, California.

(4) J. N. PRATT et A. W. H. MORRIS, *J. Less-Common Metals*, 10, 1965, p. 91.

(5) R. F. PELUSO et M. J. POOL, *Proc. Fourth Rare Earth Research Conf. Phœnix*, Arizona, 1964, p. 269.

(6) J. R. GUADAGNO, M. J. POOL, S. S. SHEN et P. J. SPENCER, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2013.

(7) A. PERCHERON, J.-C. MATHIEU et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 848.

(8) C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON, J.-C. MATHIEU et J.-C. ACHARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 473.

(9) A. BACHA, C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON et J.-C. MATHIEU, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 680.

(10) A. BACHA, C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON et J.-C. MATHIEU, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 921.

Laboratoire
de Thermodynamique et Physicochimie
métallurgique
associé au C. N. R. S.,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères;*
et
Laboratoire des Terres Rares
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Bellevue*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modification de structure de fibres acryliques par fatigue mécanique.* Note (*) de MM. **Richard A. Schutz**, **Michel Sotton** et **Henri Sugier**, présentée par M. Georges Champetier.

En accord avec la théorie de la fatigue élaborée par l'un de nous [(1), (2), (3)], des fibres de polyacrylonitrile fatiguées par extension répétées, même à un faible niveau de sévérité, présentent une modification structurale significative : redistribution spatiale des zones poreuses, augmentation du degré apparent d'ordre (rayons X).

Suivant la théorie exposée par ailleurs [(1), (2), (3)] la fatigue, considérée en tant que phénomène évolutif et non comme aboutissement d'un processus classique (en résistance des matériaux), se traduit par une modification de structure, selon laquelle, la texture subit un réarrangement progressif : ainsi les micropores et microcavités se trouvent redistribués aux centres de concentration des contraintes; en même temps les parties peu ou pas organisées sont progressivement mieux ordonnées.

De ce fait, on doit noter une diminution du nombre des micropores et microcavités de faibles dimensions en faveur des pores et cavités de dimensions plus importantes, par rassemblement des micropores essentiellement, et sans augmentation significative de la porosité globale.

La fatigue peut d'ailleurs être de nature fort diverse : chimique, thermique, mécanique ou combinée.

Nous avons également pu vérifier ces hypothèses de travail en fatiguant — à un niveau de sévérité relativement faible — des fibres (filaments continus) de polyacrylonitrile (PAN), choisies pour leur section transversale circulaire.

Les essais de fatigue ont été réalisés sur faisceaux de fibres de 100 mm de long (340 mg) sur machine Chevenard.

Le choix de la force maximale appliquée pendant l'épreuve d'extensions répétées, a été fait d'après la valeur limite supérieure de la zone d'élasticité hookéenne, correspondant à un allongement relatif de 2,4 %.

La charge minimale a été nulle.

La fréquence de travail s'est située entre 20 et 25 c/mn.

Ces conditions de fatigue sont d'un niveau de sévérité particulièrement faible, même si l'épreuve comprenait un nombre de cycles élevé (jusqu'à 47 000) : il n'y avait pas une seule casse au cours de cette fatigue.

Le contrôle de la porosité a été effectué suivant la technique décrite par l'un de nous [(4), (5)] par insertions de sulfure d'argent; les réalisations de sections transversales et les observations microscopiques optiques et électroniques ont été faites selon les méthodes classiques décrites par ailleurs [(6), (7)].

La détermination des « quantités de matière ordonnée » ou des « indices d'ordre » ont été faites selon la méthode relative de Statton (8), adaptée au cas particulier des fibres de PAN, par la réalisation de témoins de « bas » et « haut » degrés d'ordre, au moyen d'une installation de diffractions des rayons X : « Rigaku » 6 kW, et avec une exploitation sur ordinateur « IBM » 360/25.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et sur la planche ci-contre.

TABLEAU

	Indices d'ordre (%)
Témoin	65,7
Fatigue 12 700 cycles	72,5
» 47 000 »	76,3

CONCLUSIONS. — Malgré le niveau relativement très faible de sévérité de fatigue, la texture révélée par insertion de sulfure d'argent, montre une évolution en accord avec les prévisions théoriques.

De même l'augmentation significative du degré d'ordre apparent vient également confirmer l'allure prévue.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. *a* et *d* : Micrographies optiques de sections transversales, avant et après fatigue.

Fig. *b*, *e*, *c*, *f* : Micrographies électroniques (*b*, *c* avant fatigue; *e*, *f* après fatigue).

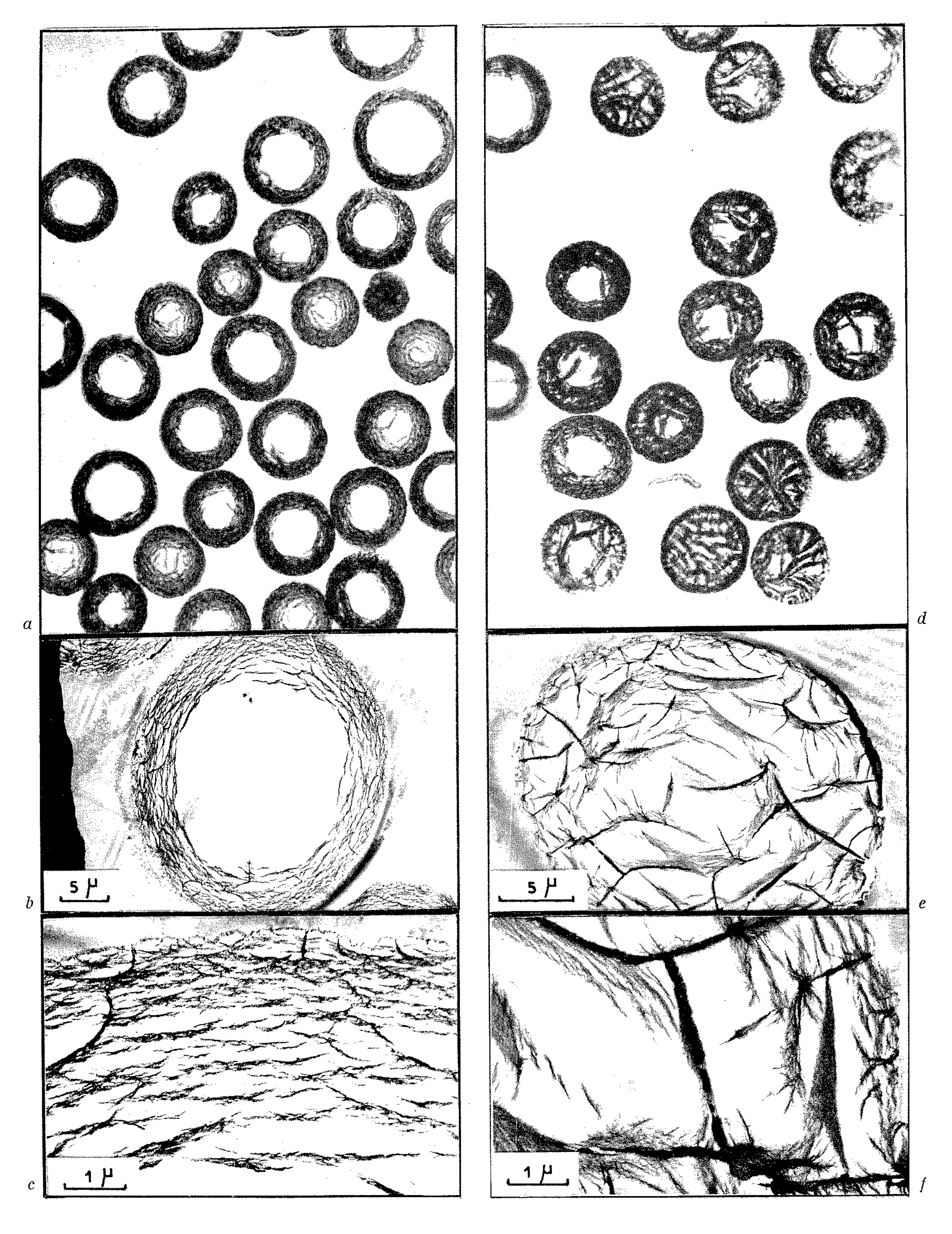
Sections transversales de fibres de PAN examinées après révélation des zones poreuses par insertion de sulfure d'argent.

Noter l'allure relativement homogène du lot ainsi que la distribution périphérique des zones de cheminement, sans pseudofissuration radiale (*b*, *c*).

Fig. *d*, *c*, *f* : Fibres de polyacrylonitrile, extraites d'un faisceau préalablement fatigué par 10 000 cycles d'extensions (2,4 % d'allongement relatif). La coloration histochimique permet de révéler d'importantes pseudofissures radiales résultant d'un regroupement de micropores et microfailles associées.

Cette « migration » des zones poreuses, sous l'effet des centres de concentration de contraintes, apparaît d'une homogénéité relative, due au fait de l'hétérogénéité de la fatigue des fibres individuelles prises dans un même faisceau, et aussi de l'hétérogénéité initiale du lot.

Noter (en *f*) la tendance à l'association des (très petites) microfissures.


a
b
5 μ
c
1 μ
d
e
5 μ
f
1 μ

Il est à noter que cette fatigue purement mécanique conduit à des résultats similaires à ceux obtenus par « fatigue » thermique (6).

Cette évolution structurale du fait d'une fatigue — quelle qu'en soit son origine — implique des modifications de propriétés, telles que les accessibilités, aux colorants par exemple : c'est ce que nous nous proposons de vérifier.

(*) Séance du 5 février 1973.

(1) R. A. Schutz, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Université Paris VI, 16 juin 1972.
(2) R. A. Schutz, *Annales scientifiques Textiles Belges*, 20 n° 3, septembre 1972, p. 7-30.
(3) R. A. Schutz, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 939.
(4) M. Sotton, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1261.
(5) M. Sotton, R. Hagege et J. Jacquemart, *Bulletin I. T. F.*, 24, n° 150, septembre-octobre, 1970, p. 763-783.
(6) M. Sotton et A. M. Vialard, *Textile Research Journal*, 41, n° 10, 1971, p. 834-840.
(7) J. Jacquemart et R. Monrocq, *Bulletin I. T. F.*, 19, n° 120, 1965, p. 763-776.
(8) W. O. Statton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 1963, p. 803-815.
(9) M. Sotton, A. M. Vialard et C. Rabourdin, *Bulletin I. T. F.*, 1973 (à paraître).

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire textile,
École Supérieure de Chimie
de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse-Cedex*
et
Laboratoire
de l'Institut Textile de France,
35, *rue des Abondances,*
92100 *Boulogne-sur-Seine.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Contribution à l'étude des complexes de* Pd (II) *et de l'histamine.* Note (*) de Mme **Suzanne Valladas-Dubois** et Mlle **Michèle Cain**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de deux complexes du Pd (II) et de l'histamine B en solution par spectrophotométrie, dont le domaine d'existence dépend à la fois du rapport des constituants, de leur concentration et du pH. Ces deux complexes ont été isolés ils s'écrivent $PdBCl_2$ et $(PdB_2)\,Cl_2$, ils ont un spectre caractéristique. Dans certaines conditions, il y aurait coexistence avec ces derniers d'un composé instable.

Les complexes de Pd (II), comme ceux de Pt (II) ont, en général, une configuration plan-carré. De nombreux complexes amminés ont été isolés et des études cinétiques sur des réactions de substitution en milieu acide ont été faites récemment.

Dans ce travail, nous avons étudié les complexes de Pd (II) et de l'histamine, une amine bicoordinante, dont les pK sont respectivement égaux à 10 pour l'équilibre $B\text{-}BH^+$ et à 6 pour l'équilibre $BH^+\text{-}BH_2^{+2}$.

Nous avons utilisé l'acide complexe $PdCl_4H_2$; l'ion $PdCl_4^{2-}$ a un spectre caractéristique avec deux maximums respectivement à 470 nm, $\varepsilon = 170$ et à 280 nm, $\varepsilon = 1,1.10^4$. L'histamine était sous forme soit de la base B, soit de son bichlorhydrate BH_2^{2+}.

Toutes les études en solution ont été faites dans KCl (1 M); on obtient ainsi une force ionique constante et égale à 1 et on évite la formation en quantité appréciable de complexe aquo. Ce sont des réactions de substitution du complexe $PdCl_4^{2-}$ par des molécules d'histamine, elles sont faites à l'équilibre.

A. Mise en évidence de différents complexes en solution par spectrophotométrie. — Une solution de K_2PdCl_4 subit, par addition d'histamine, des changements de couleur très nets : deux facteurs paraissent influer sur la formation de ces complexes : le pH et le rapport $r = \text{hist}/PdCl_4^{2-}$.

1° *Recherche des points isobestiques.* — Nous avons recherché les points isobestiques dans les mélanges histamine-Pd (II) à différents pH et pour deux concentrations c en $PdCl_4^{2-}$.

a. $r = 1$, $c = 2.10^{-3}$ M : A pH 1,8, on retrouve l'absorption correspondant à la totalité de $PdCl_4^{2-}$. De pH 1,8 à 3,6 (1), les spectres passent par deux points isobestiques 352 et 410 nm et atteignent une limite à pH suffisant, comportant un maximum à 365 nm, limite que nous attribuons à une espèce I.

b. $r = 2$: Lorsque $c = 2.10^{-3}$ M les courbes passent par les mêmes points isobestiques 352 et 410 nm que précédemment lorsque le pH varie de 1,35 à 3,13 et présentent un même maximum accusé à 365 nm et un autre plus faible à 260 nm, valeur limite très nette, obtenue à pH 3-3,13.

Quand le pH augmente jusqu'à 4,5 ([1]), les spectres s'écartent des points isobestiques précédents, preuve de l'apparition d'une nouvelle espèce.

En travaillant à une concentration $c = 0{,}5.10^{-3}$, les solutions restent limpides jusqu'à la neutralité. On observe, en faisant croître le pH jusqu'à 3,20, la formation de I, puis disparition des points isobestiques entre 3,20 et 4,20 ensuite, entre $4{,}2 < \text{pH} < 7$, les spectres passent par deux nouveaux points isobestiques 287 et 317 nm, ce qui signifie l'apparition d'au moins un autre complexe absorbant II.

c. $r = 50$, $c = 0{,}5.10^{-3}$ M : Entre pH 0,9 et 6, les points isobestiques disparaissent et, à 365 nm, maximum précédent attribué à I, on n'observe plus qu'un épaulement.

2° *Titrage spectrophotométrique de* $PdCl_4^{2-}$ *par l'histamine.* — On a titré par l'histamine $PdCl_4^{2-}$ ($c = 2.10^{-3}$ M) en milieu KCl et tampon 0,1 M chloracétique (pH 2,72) ou acétique (pH 4,30). A pH 2,72, on observe un changement de pente pour $r = 1$ dans le domaine 340 à 470 nm, mais l'absorption tend à diminuer pour des valeurs de r supérieures, ce qui indique la présence d'espèces plus riches en histamine. A pH 4,30, il y a un changement de pente pour $r = 1$ dans l'intervalle 270-280 nm et deux successifs pour $r = 1$ et 2 de 350 à 400 nm, ce qui conduirait à envisager la formation de deux complexes à rapport histamine/Pd respectivement égal à 1 et 2, mais à de tels pH, les réactions ne sont pas quantitatives.

De la recherche des points isobestiques, on a pu mettre, de même, en évidence l'existence d'au moins deux espèces I et II : I est stable pour des rapports $1 \leq r \leq 2$ et à des pH 3-3,2, il est caractérisé par deux maximums d'absorption à 260 et 365 nm. L'espèce II est stable en milieu plus neutre; entre pH 4,2 et 7 et pour $r = 2$, elle est en équilibre avec un autre complexe.

La seconde partie de ce travail, qui est l'étude des complexes isolés, va nous permettre de relier les différents résultats obtenus.

B. Étude des composés solides. — Les méthodes classiques de préparation des palladium (II) diammine et palladium (II) tétrammine ont été appliquées avec succès à l'histamine (B).

1° *Préparation et étude du palladium* II-*diammine.* — Il s'obtient en dissolvant $PdCl_2$ dans le bichlorhydrate d'histamine en excès, le pH est alors voisin de 1, et il se sépare sous la forme de cristaux orangés peu solubles dans l'eau, correspondant à la formule $PdBCl_2$. Dans KCl (1 M) où le pH est voisin de 6, la solution 10^{-3} M est stable.

On n'observe pas de vague polarographique; à 0 V, l'espèce est déjà réduite. Le spectre correspondant, au contraire, est caractéristique, il présente deux maximums :

— l'un à 260 nm : $\varepsilon = 1560$;

— l'autre à 368 nm : $\varepsilon = 250$.

Dans l'étude spectrophotométrique en solution, en particulier pour $r = 2$ et pH 3-3,20, on retrouve donc bien les deux maximums caractéristiques de $PdBCl_2$ et le spectre limite observé correspondrait sensiblement à celui du corps pur. $PdBCl_2$ est donc le complexe I.

On peut écrire la réaction de formation du complexe I à partir des constituants

$$(1) \qquad PdCl_4^{2-} + BH_2^{2+} \rightleftharpoons \frac{I}{d} + n\,H^+ + n\,Cl^-,$$

en désignant par d le degré de condensation du complexe formé.

Nous allons tout d'abord vérifier que $d = 1$ et que $PdBCl_2$, qui est le complexe I, est bien monomère.

Valeur de d. — Connaissant le coefficient d'absorption de $PdCl_4^{2-}$ et de $PdBCl_2$, il est possible, dans un mélange équimolaire, dont on a déterminé le spectre et où $PdCl_4^{2-}$ et I existent seuls, de calculer α proportion de I. Il suffit de mesurer ε à 370 nm, région où l'absorption de $PdBCl_2$ ($\varepsilon_1 = 250$) est maximale et où, au contraire, celle de $PdCl_4^{2-}$ ($\varepsilon_2 = 62$) est faible.

On calcule α à l'aide de la relation suivante :

$$188\,\alpha = \varepsilon - 62.$$

En désignant par c la concentration en palladium, la loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre (1) donne

$$(2) \qquad \frac{C^{\frac{1}{d}}\,\alpha^{\frac{1}{d}}\,H^n}{C^2\,(1-\alpha)^2} = \text{Cte}.$$

On fait alors varier c en maintenant le pH constant. Sous sa forme logarithmique, (2) s'écrit alors :

$$\frac{1}{d}\log\alpha = 2\log(1-\alpha) + \left(2 - \frac{1}{d}\right)\log c + \text{Cte},$$

on détermine $d = 1$ pour trois valeurs du pH soit 1,8-2 et 2,17 en faisant varier pour chacune de ces valeurs, la concentration c de 5.10^{-4} à 8.10^{-3} M.

Valeur de n. — Pour déterminer n, nombre de H^+ intervenant dans la réaction de formation (1), il suffit de reprendre les spectres des mélanges équimolaires 2.10^{-3} M, ajustés à différents pH de 1,8 à 3,62 et d'en déduire les variations de α en fonction du pH.

L'équation (2) sous sa forme logarithmique s'écrit alors :

$$\log\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = n\,\text{pH} + \text{Cte}.$$

On porte $\log[\alpha/(1-\alpha)^2]$ en fonction du pH, on obtient une droite de coefficient angulaire égal à 2.

L'équation de formation du complexe s'écrit donc :

$$PdCl_4^{2-} + BH_2^{2+} \rightleftharpoons PdBCl_2 + 2\,H^+ + 2\,Cl^-.$$

2° *Préparation et étude du palladium* II-*tétrammine*. — Un mélange concentré de $PdCl_4H_2$ et d'histamine (r voisin de 4), le pH étant maintenu proche de la neutralité, laisse déposer par évaporation des cristaux jaune clair de $(PdB_2)\,Cl_2$.

Ce complexe, très soluble dans l'eau, donne une solution stable dans KCl (1 M) où le pH est voisin de 6.

Le spectre est caractérisé par un faible maximum à 255 nm, $\varepsilon = 550$ et le polarogramme par une vague réversible $E_{1/2} = -0{,}58$ V/E. C. S. qui correspond à la mise en jeu de deux électrons

$$(PdB_2)^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pd\,(0) + 2\,B.$$

Nous avons précédemment signalé que, dans les solutions où $r = 2$ et $c = 0{,}5.10^{-3}$ M, et dans le domaine $4{,}20 < pH < 7$, les courbes d'absorption passaient par deux nouveaux points isobestiques 287-317 nm, le spectre à pH 6,90 correspond à celui du solide $(PdB_2)\,Cl_2$ en milieu neutre. Donc $(PdB_2)\,Cl_2$ est le complexe II qui semble stable à pH 6,90. L'absorption aux points isobestiques correspond également à celle de $PdBCl_2$. Donc les courbes d'absorption entre 4,20 et 7 traduisent bien la coexistence de I et II.

Toutefois, nous avons signalé que pour $r = 2$, $c = 5.10^{-4}$ M, il y a disparition des points isobestiques dans l'intervalle $3{,}2 < pH < 4{,}2$, il semblerait qu'une nouvelle espèce X prenne naissance. Les résultats des mesures polarographiques effectuées sur les mêmes solutions s'interprètent de façon identique : il y a coexistence de deux vagues mal définies $E_{1/2} = -0{,}2$ et $-0{,}5$ V/E. C. S., en plus du courant de réduction de I. Ces dernières subsistent encore à pH 6,90, bien que le spectre corresponde alors à l'espèce II seule.

Des études cinétiques en cours sur le passage de $(PdB_2)\,Cl_2$ à $PdBCl_2$ par acidification mettent en évidence l'existence d'un composé transitoire, vraisemblablement protoné, qui serait X et la vague observée à $-0{,}2$ V, qui lui correspondrait, serait de nature cinétique.

(*) Séance du 12 mars 1973.
(1) On ne peut dépasser cette valeur à cause de l'apparition de précipités.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du thiopurinol* [5 H-*pyrazolo*-(3,4-*d*) *pyrimidine thione*-4]. Note (*) de MM. **Michel Gadret**, **Michel Goursolle** et **Jean-Michel Léger**, présentée par M. Jean Wyart.

Plusieurs dérivés de la pyrazolo-(3.4-*d*) pyrimidine ([1]) antagonistes des purines, inhibent *in vivo* et *in vitro* la formation de l'acide urique et certains sont utilisés pour traiter la goutte.

La structure chimique du thiopurinol, a été précisée ([2]) par spectroscopie infrarouge. Pour compléter cette étude nous avons résolu sa structure cristalline.

Ce composé (en solution dans le diméthylformamide) cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$a = 3,84_7 \text{ Å}; \quad b = 12,00_0 \text{ Å}; \quad c = 13,90_5 \text{ Å}; \quad \beta = 100,06^{\circ}.$$

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.

Les intensités diffractées ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique à trois cercles.

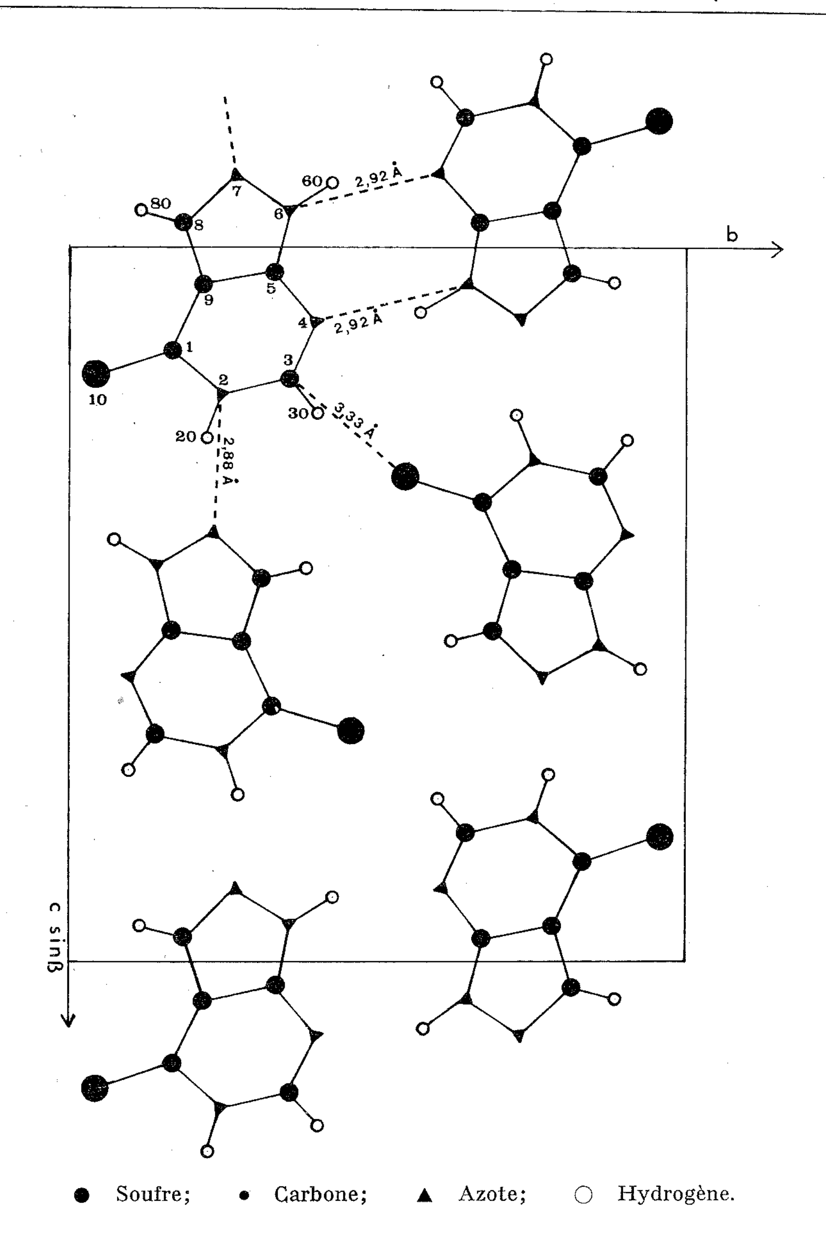
Une étude des sections de Patterson a permis de localiser l'atome de soufre.

Tableau I

	x	y	z	B (Å²) ISO
SOUF 10	0,486 34	0,043 12	0,178 44	3,843
CARB 1	0,548 27	0,171 81	0,142 71	2,612
AZOT 2	0,751 83	0,247 06	0,203 88	2,952
CARB 3	0,812 05	0,354 11	0,180 80	3,048
AZOT 4	0,683 38	0,403 03	0,099 15	3,273
CARB 5	0,477 48	0,332 31	0,035 18	2,807
CARB 9	0,403 33	0,221 67	0,051 24	2,773
AZOT 6	0,310 85	0,358 78	—0,054 69	3,344
AZOT 7	0,132 46	0,269 58	—0,099 00	3,506
CARB 8	0,185 76	0,186 74	—0,035 88	3,171
HYD 20	0,863 14	0,224 94	0,267 53	1,147
HYR 30	0,966 88	0,393 95	0,227 92	2,275
HYD 80	0,054 34	0,117 56	—0,051 58	1,667
HYD 60	0,291 81	0,428 24	—0,090 04	4,104

Les sections de densité électronique, obtenues en attribuant aux facteurs de structure les signes correspondant à la position de l'atome de soufre, ont montré les autres atomes de la molécule.

L'affinement sur les positions atomiques et sur les coefficients d'agitation thermique anisotrope, effectué sur ordinateur « I. B. M. » 360-44 a conduit aux résultats des tableaux I et II.



La valeur du facteur R s'est abaissée jusqu'à $0{,}068_4$.

La figure représente la projection suivant la direction [100].

La valeur importante de la densité du cristal ($d = 1{,}6$) s'explique par une très forte cohésion cristalline.

Celle-ci est assurée par des liaisons hydrogène qui organisent

1° des ensembles bimères de deux molécules symétriques par rapport à un centre : NH ... N = 2,92 Å;

TABLEAU II

	B 11	B 22	B 33	B 23	B 13	B 12
SOUF 10...	0,052 61	0,008 15	0,005 49	0,004 22	—0,001 08	—0,002 19
CARB 1...	0,028 56	0,007 98	0,002 91	0,000 66	0,001 60	0,004 19
AZOT 2...	0,046 13	0,008 05	0,002 20	0,000 47	—0,002 95	0,003 07
CARB 3...	0,041 95	0,008 32	0,002 65	—0,001 43	—0,003 11	0,000 24
AZOT 4...	0,051 93	0,007 46	0,003 04	—0,000 30	—0,005 11	—0,000 93
CARB 5...	0,041 54	0,007 40	0,002 20	—0,000 13	—0,001 33	0,001 88
CARB 9...	0,033 64	0,007 22	0,002 67	—0,000 12	0,000 23	0,001 63
AZOT 6...	0,061 54	0,007 74	0,002 56	0,000 18	—0,006 79	—0,002 37
AZOT 7...	0,060 23	0,008 49	0,002 84	—0,000 78	—0,006 46	—0,003 97
CARB 8...	0,046 45	0,007 80	0,003 10	—0,000 32	—0,003 88	—0,000 06

2° des liaisons entre molécules symétriques par rapport au plan de glissement qu'elles chevauchent : NH ... N = 2,88 Å;

3° des contacts de type CH ... S = 3,33 Å extrèmement courts entre molécules symétriques par rapport à l'axe binaire;

4° l'empilement des molécules dans la direction *a* avec une équidistance entre leurs plans moyens de 3,34 Å.

Travail effectué grâce au concours de la Fondation pour la Recherche Médicale Française.

(*) Séance du 5 mars 1973.

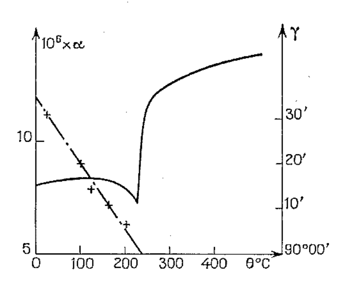
(1) R. K. ROBIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 764.
(2) KHA VANG THANG et J.-L. OLIVIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1798.

Laboratoire de Chimie analytique
de la Faculté de Pharmacie de Bordeaux II,
rue Leyteire, 33000 *Bordeaux*
et
Laboratoire de Cristallographie
de la Faculté des Sciences de Bordeaux I,
351, *avenue de la Libération,*
33400 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés du composé* La_2CuO_4. Note (*) de MM. **Patrice Lehuédé** et **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé La_2CuO_4 a une structure orthorhombique qui évolue progressivement quand on élève la température, et devient quadratique type K_2NiF_4 à partir de 233°C. Sous pression réduite, La_2CuO_4 devient non stœchiométrique.

La famille des composés Ln_2CuO_4, dans lesquels Ln est un élément des terres rares, du lanthane au gadolinium inclus, a été signalée à plusieurs reprises [(1), (2), (3)]. La structure de ces composés est le plus souvent quadratique type K_2NiF_4, comme La_2NiO_4; par contre, la structure



Variation en fonction de la température du coefficient de dilatation linéaire (courbe en trait continu) et de l'angle γ de déformation monoclinique.

de La_2CuO_4, plus compliquée, est restée indéterminée. Dans le cadre d'une étude générale des composés entre oxydes de terres rares et oxydes de métaux de transition, nous avons été conduits à préparer le composé La_2CuO_4.

Ce produit a été obtenu par la méthode céramique, en effectuant deux recuits de mélanges intimes d'oxydes durant 14 h à 1100°C et sous air, entrecoupés d'un broyage intermédiaire. Cette méthode se prête par ailleurs à la fabrication de barreaux frittés, par pressage isostatique à 3 t/cm² des produits réactionnels avant le second recuit.

Le composé La_2CuO_4 se présente sous la forme d'une poudre noire; la dureté des barreaux frittés à 1100°C oscille autour de 400 kg/mm². Une étude à la thermobalance a montré que le produit est stable à l'air jusqu'à environ 1200°C, température à partir de laquelle il se décompose suivant :

$$La_2CuO_4 \rightarrow La_2O_3 + 1/2\ Cu_2O + 1/4\ O_2\nearrow.$$

Un contrôle gravimétrique permet d'affirmer que La_2CuO_4 préparé sous air est sensiblement stœchiométrique.

TABLEAU

Raies de La_2CuO_4 *observées à température ordinaire*
(rayonnement K_α du fer)

		h k l	
d	I/I_0	ortho-rhombique	mono-clinique
6,573	6	0 2 0	0 0 2
3,657	20	1 1 1	1 0 1
3,285	17	0 4 0	0 0 4
2,873	100	1 3 1	1 0 3
2,701	38	2 0 0	1 $\bar{1}$ 0
2,677	38	0 0 2	1 1 0
2,193	21	0 6 0	0 0 6
2,165	37	1 5 1	1 0 5
2,090	26	2 4 0	1 $\bar{1}$ 4
2,078	26	0 4 2	1 1 4
1,902	56	2 0 2	2 0 0
1,705	14	2 6 0	1 $\bar{1}$ 6
1,697	16	{ 0 6 2	2 1 1
		{ 3 1 1	1 1 6
1,687	31	{ 3 1 1	2 1 1
		{ 1 7 1	1 0 7
1,648	22	2 4 2	2 0 4
1,593	38	3 3 1	2 $\bar{1}$ 3
1,583	38	1 3 3	2 1 3
1,439	18	2 6 2	2 0 6
1,433	9	3 5 1	2 $\bar{1}$ 5
1,426	9	1 5 3	2 1 5
1,405	20	2 8 0	1 $\bar{1}$ 8

L'examen aux rayons X, au moyen d'une chambre PM de Wolff, a mis en évidence une structure analogue à celle de La_2CoO_4. Les distances réticulaires sont données dans le tableau et, comme pour La_2CoO_4 [4] peuvent conduire à une indexation dans le système orthorhombique; cependant, la comparaison des distances réticulaires expérimentales et théoriques peut être effectuée à l'aide d'une pseudo maille monoclinique [5] dérivée de la maille quadratique de La_2NiO_4 ou Pr_2CuO_4. Cette manière de voir présente l'avantage de rendre compte plus aisément des analogies et des différences entre les divers composés dérivés de la structure type K_2NiF_4, par comparaison des distorsions angulaires. A température ordinaire, la maille de La_2CuO_4 peut donc être décrite soit dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 5{,}40_2$, $b = 13{,}16$, $c = 5{,}35_4$, soit dans le système monoclinique avec les paramètres $a = b = 3{,}80_4$, $c = 13{,}16$, $\gamma = 90°31'$.

Par ailleurs, l'étude dilatométrique effectuée sur un barreau de La_2CuO_4 montre que La_2CuO_4 subit à $233 \pm 5°C$ une transformation, sans doute

du second ordre (*fig.*) alors que l'analyse thermique différentielle ne révèle pas d'enthalpie de transformation dans cette zone de température. L'analyse des diagrammes X, réalisés à l'aide d'une chambre haute température de Guinier-Lenne, met en évidence une évolution progressive de la structure vers la structure purement quadratique type K_2NiF_4; l'angle de déformation monoclinique γ diminue régulièrement lorsque la température augmente, pour atteindre 90° à 235 ± 7°C (*fig.*).

Une étude analogue a été effectuée sous pression réduite (10^{-2} mm de mercure) à partir de composés formés sous air à 1200°C, puis maintenus sous vide à 750°C. L'analyse gravimétrique montre que le composé est alors nettement non stœchiométrique, et répond à une formule globale La_2CuO_{4-x}. Nous sommes donc conduits à penser qu'une écriture du type $La_2^{3+}Cu_{2x}^{+}Cu_{1-2x}^{2+}O_{4-x}$ est représentative du composé formé ou maintenu sous pression partielle d'oxygène. La substitution d'une fraction des ions cuivriques par des ions cuivreux a pour conséquence une modification des propriétés physiques et structurales. En particulier, la transition orthorhombique-monoclinique, qui se produisait à 233°C dans le cas de La_2CuO_4, est observée à 263°C dans le cas du composé La_2CuO_{4-x} préalablement maintenu sous vide à 750°C.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) M. Foëx, A. Mancheron et M. Line, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3028.
(2) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 115.
(3) R. Frushour et K. Vorres, A. E. C. Accession n° 46-246, Rept. No. TID-22-207, Paper E, 1965.
(4) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 304-306.
(5) B. Willer et M. Daire, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1482.

Département
Science des Matériaux,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Strasbourg,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un hydruronitrure de lithium :* Li_4NH. Note (*) de MM. **Jean-François Brice**, **Jean-Pierre Motte** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le nitrure de lithium Li_3N réagit à 500°C, soit avec l'hydrogène soit avec l'hydrure de lithium pour donner l'hydruronitrure de lithium Li_4NH très hydrolysable. Ce composé défini, de couleur beige, présente une symétrie quadratique dérivant d'une déformation de la symétrie cubique antifluorine. L'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le sous-réseau anionique permet de retrouver cette symétrie cubique caractéristique de la phase quaternaire.

Trois hydruronitrures associant un métal II A à l'azote et à l'hydrogène suivant la formule M_2NH ($M = Ca, Sr, Ba$) ont pu être préparés [(1), (2)]. Étant donné les analogies entre les composés du lithium et les composés des alcalino-terreux lourds, l'existence d'un hydruronitrure de lithium de formule Li_4NH était à envisager. La stabilité des nitrures et des hydrures de lithium dans le même domaine de température était un facteur favorable.

Deux modes de préparation ont conduit à la formation de Li_4NH :

— action directe à 500°C d'hydrogène sec et exempt d'oxygène sur du nitrure Li_3N. Les pressions d'hydrogène utilisées sont de l'ordre de quelques centimètres de mercure;

— réaction, à la même température, entre l'hydrure LiH et le nitrure Li_3N. Celle-ci se fait en ampoule de pyrex scellée sous vide, le mélange des deux poudres étant placé dans un creuset en tantale. Pour un rapport moléculaire Li_3N/LiH de l'ordre de 1, on retrouve après chauffage la seule phase Li_4NH sur les clichés de diffraction.

Ces deux procédés conduisent bien, comme dans le cas des métaux II A, à la formation de l'hydruronitrure et non pas de composés type amidure ou imidure.

Le spectre infrarouge de Li_4NH ne présente d'ailleurs aucune des bandes d'absorption caractéristiques de l'amidure ou de l'imidure.

Le dosage de l'azote et de l'hydrogène vérifie la formule Li_4NH. L'hydrolyse classique transforme la totalité de l'azote en ammoniac. Li_4NH s'apparente donc bien aux trois autres hydruronitrures M_2NH déjà décrits.

L'hydruronitrure de lithium se présente comme une poudre de couleur beige très facilement hydrolysable. Son spectre de diffraction X peut s'indexer dans le système quadratique

$$a = 9{,}87\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}70\ \text{Å}.$$

La densité, mesurée par pycnométrie en utilisant la décaline comme fluide picnométrique, est $1{,}20 \pm 0{,}05$, ce qui implique 16 motifs dans la maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 1{,}20$).

TABLEAU

N°	d_{mes} (Å)	h k l	d_{calc} (Å)	I_{obs}
1	4,39	2 0 1	4,398	FF
2	2,84	2 2 2	2,833	FF
3	2,74	3 2 0	2,737	f
4	2,14	4 1 2	2,146	m
5	2,016	4 2 2	2,010	m
6	1,897	5 1 1	1,898	ff
7	1,839	5 2 0	1,833	f
8	1,826	{ 5 0 2 / 4 3 2 }	1,828	m
9	1,745	4 4 0	1,745	F
10	1,730	4 0 4	1,730	m
11	1,632	4 2 4	1,632	ff
12	1,497	5 3 3	1,499	f
13	1,482	6 2 2	1,485	f
14	1,474	6 3 0	1,471	ff
15	1,466	2 2 6	1,466	f
16	1,363	6 0 4	1,361	f
17	1,346	6 1 4	1,348	f

Il n'est pas étonnant que Li_4NH ne cristallise pas dans le système cubique comme ses homologues alcalinoterreux : la petite taille du cation Li^+ provoque une distorsion de l'empilement des anions dans la maille.

L'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le sous-réseau anionique permet de retrouver la symétrie cubique antifluorine. Les différentes phases quaternaires sont actuellement à l'étude. Elles s'obtiennent par introduction de faibles quantités d'oxyde Li_2O dans le réseau de l'hydruronitrure. Leur gamme de composition semble s'écarter nettement de la stœchiométrie Li_4NH.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) J.-F. BRICE, J.-P. MOTTE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2166.

(2) J.-F. BRICE, J.-P. MOTTE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973 (à paraître).

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C. N. R. S. n° 158, Service de Chimie minérale A, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes binaires formés, d'une part, par le chlorure de nitrosyle, et d'autre part, par le trichlorosilane, le méthyltrichlorosilane ou l'hexachlorodisilane.* Note (*) de MM. **Claude Dubois** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermique des mélanges de chlorure de nitrosyle avec chacun des composés suivants : trichlorosilane, méthyltrichlorosilane, hexachlorodisilane, a été effectuée à basse température. L'existence de solutions solides est envisagée. Aucun composé d'addition n'est mis en évidence.

Une Note précédente a été consacrée à l'étude par analyse thermique des mélanges de chlorure de nitrosyle et de chloroforme (I). La technique décrite est appliquée ici aux trois systèmes binaires étudiés.

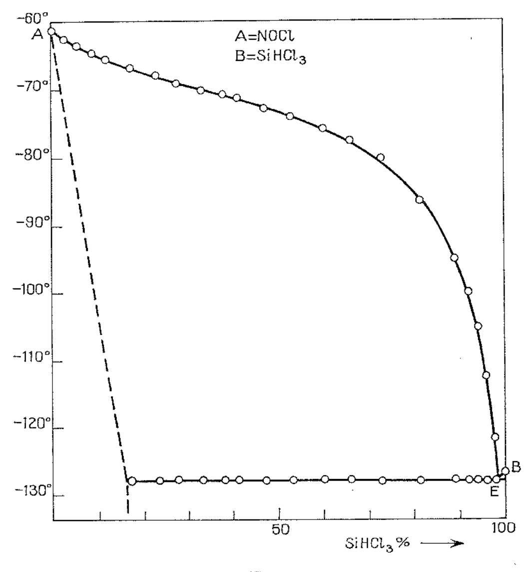


Fig. 1

Les trois diagrammes obtenus sont respectivement représentés par les figures 1, 2 et 3, dans lesquelles sont portés, en abscisse, les pourcentages en trichlorosilane (*fig.* 1), méthyltrichlorosilane (*fig.* 2), et hexachlorodisilane (*fig.* 3), exprimés en fractions molaires, et en ordonnée les températures, exprimées en degrés centigrades.

1. Système $NOCl$-$SiHCl_3$ (*fig.* 1). — La résistance en platine utilisée pour repérer les températures a été étalonnée dans un intervalle de — 63,5 à — 159,6°C, en utilisant les points de cristallisation des substances suivantes : chloroforme — 63,5°C; acétate d'éthyle — 83,6°C; toluène — 95,1°C; sulfure de carbone — 111,6°C; éther — 116,3°C; méthylcy-

clohexane — 126,3°C; isopentane — 159,6°C. La vitesse de refroidissement est pratiquement linéaire et de l'ordre de 0,5°/mn.

La température de cristallisation du chlorure de nitrosyle a été trouvée égale à — 61,3 ± 0,1°C (I).

La température de cristallisation du trichlorosilane a été trouvée égale à — 126,7°C. Cette valeur est en bon accord avec celle indiquée dans la littérature — 126,5°C [(2), (3)].

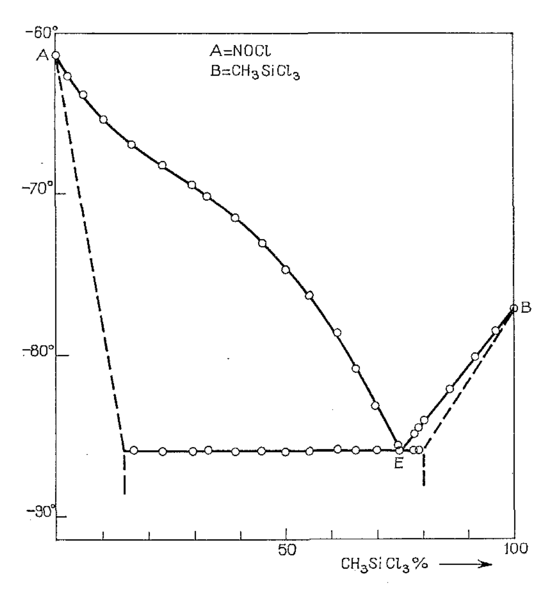


Fig. 2

Il apparaît un mélange eutectique à — 127,5°C, correspondant à 98,5 % de trichlorosilane. Le palier de cristallisation du mélange eutectique disparaît pour les mélanges liquides contenant moins de 15 % de trichlorosilane. Ce phénomène nous conduit à envisager l'existence d'une solution de trichlorosilane dans le chlorure de nitrosyle, et dont nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement le domaine exact.

La courbe en pointillé n'a d'autre but que de signaler sa présence,

2. Système $NOCl-CH_3SiCl_3$ (*fig.* 2). — L'analyse thermique de ces mélanges, ainsi que celle des mélanges de chlorure de nitrosyle et d'hexachlorodisilane, a été effectuée dans les mêmes conditions d'étalonnage et de vitesse de refroidissement que pour (I).

La température de cristallisation du méthyltrichlorosilane a été trouvée égale à — 77,1°C. Booth et Martin (4) trouvent une valeur légèrement inférieure à — 77,8°C, peut-être due à des impuretés constituées par du diméthyldichlorosilane.

Il apparaît un mélange eutectique à — 85,9°C correspondant à 75 % de méthyltrichlorosilane. Le palier de cristallisation du mélange eutectique n'apparaît que pour des mélanges liquides dont la composition se situe entre 15 et 80 % environ de méthyltrichlorosilane. Nous avons, de ce fait, été amenés à envisager l'existence de deux solutions solides, de chacun des deux constituants l'un dans l'autre. Comme dans le précédent diagramme, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement leur

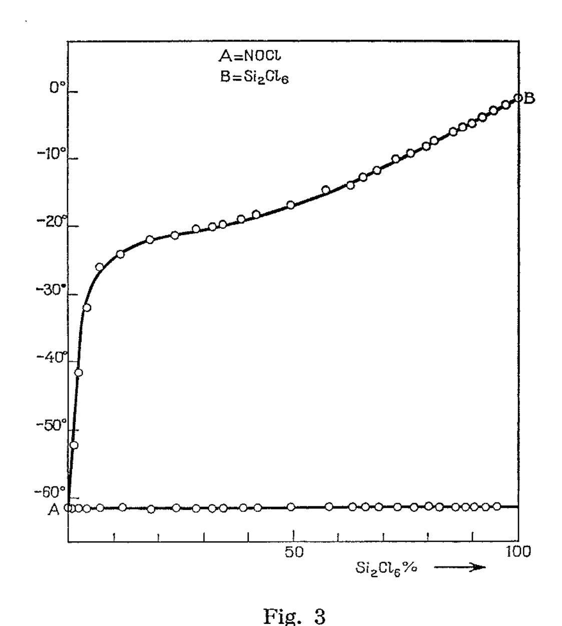


Fig. 3

domaine exact. Les courbes en pointillé n'ont également pour but que de signaler leur présence.

3. Système $NOCl$-Si_2Cl_6 (*fig.* 3). — La température de cristallisation de l'hexachlorodisilane a été trouvée égale à — 1,5°C ([5]).

Pour chacun des mélanges, un palier de cristallisation apparaît à — 61,5°C, alors que le chlorure de nitrosyle, pur, cristallise à — 61,3°C. On ne peut donc pas affirmer avec certitude si l'on observe la cristallisation du chlorure de nitrosyle seul, ou celle d'un mélange eutectique dont il serait le constituant essentiel.

Si nous considérons la fonction $\log N_i^L = f(1/T)$, dans laquelle N_i^L est le titre molaire du constituant i dans le mélange liquide, et T la température absolue de cristallisation commençante, la variation de $\log N_i^L$ en fonction de 1/T n'est pas linéaire, pour aucun des constituants dans chacun des

trois types de mélanges. Les solutions obtenues ne sont donc pas idéales [6]. Ceci n'est pas en contradiction avec l'existence de solutions solides, dans le cas des deux premiers diagrammes.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) C. Dubois et C. Devin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1289.
(2) Stock et Zeidler, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 896.
(3) Pirenne, *Physik, Z.*, 40, 1939, p. 145.
(4) H. S. Booth et W. F. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2655.
(5) Toral, *An. Espan.*, 33, 1935, p. 225.
(6) I. Schroder, *Z. Phys. Chem.*, II, 1893, p. 449; Dahms, *Wied. Ann.*, 64, 1898, p. 507; Van Larr, *Arch. Néerl*, II, n° 8, 1903, p. 264.

Faculté des Sciences
de Besançon,
Laboratoire de Chimie générale,
1er Cycle,
La Bouloie, route de Gray,
25030 *Besançon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure de la phase* $Ti_{1/6}NbS_2$. Note (*) de M. **Alain Royer**, Mme **Annie Le Blanc-Soreau** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase $Ti_{1/6}NbS$ présente une maille de symétrie trigonale ($a = 3,329$ Å, $c = 17,76$ Å en description hexagonale); le groupe spatial est R 3 *m*. La structure est constituée de chaînes de prismes et de pseudo-octaèdres mettant en commun alternativement une face puis une arête. Le niobium occupe le centre de prismes $[NbS_6]$, la symétrie du groupement $[TiS_6]$ reste celle du site : C_{3v}.

J. M. Van den Berg a signalé des phases $M_{0,33}NbS_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) ([1]) dérivant directement de l'édifice NbS_2 forme 2 *s*, par occupation ordonnée par le métal M des sites octaédriques libres. Une étude générale des systèmes M_xNbS_2 (M : élément de transition de la première période) ([2]) nous a permis de reconnaître d'une part une phase hexagonale, à laquelle appartiennent d'ailleurs les dérivés précédents, et d'autre part, une phase rhomboédrique correspondant aux faibles valeurs de *x*. Pour cette deuxième phase, des monocristaux de composition $Ti_{1/6}NbS_2$ ont été obtenus en opérant par transport sous pression d'iode. Une détermination structurale complète a alors été tentée.

Tableau I

Coordonnées réduites (système d'axes hexagonaux)

	x	*y*	*z*
Nb_1	0,0	0,0	0,0
Nb_2	0,3333	0,6666	0,6666
Nb_3	0,6666	0,3333	0,3333
S_1	0,0	0,0	0,2457 (2)
S_2	0,3333	0,6666	0,9124 (2)
S_3	0,6666	0,3333	0,5790 (2)
S_4	0,0	0,0	0,4208 (2)
S_5	0,3333	0,6666	0,0875 (2)
S_6	0,6666	0,3333	0,7541 (2)
Ti_1	0,0	0,0	0,8208 (7)
Ti_2	0,3333	0,6666	0,4874 (7)
Ti_3	0,6666	0,3333	0,1541 (7)

Tableau II

Facteurs de température

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nb	0,0141 (3)	0,0141 (3)	0,141 (3)	—0,0066 (1)	—0,0066 (1)	—0,0066 (1)
S_I	0,0166 (7)	0,0166 (7)	0,0166 (7)	—0,0076 (4)	—0,0076 (4)	—0,0076 (4)
S_{II}	0,0229 (9)	0,0229 (9)	0,0229 (9)	—0,0109 (5)	—0,0109 (5)	—0,0109 (5)
T_i	0,0125 (23)	0,0125 (23)	0,0125 (23)	—0,0060 (14)	—0,0060 (14)	—0,0060 (14)

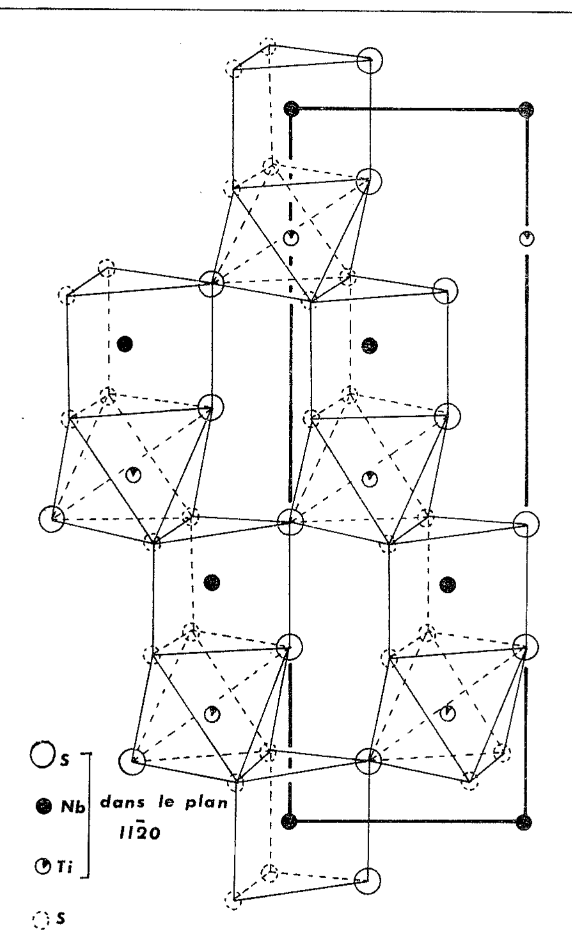


Fig. 1

$Ti_{1/6}NbS_2$ possède une symétrie trigonale et a pour paramètres, en description hexagonale :

$$a = 3{,}329 \text{ Å} \pm 0{,}003 \text{ Å}, \qquad c = 17{,}76 \text{ Å} \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

soit en description rhomboédrique :

$$l = 6{,}224 \text{ Å} \pm 0{,}006 \text{ Å}, \qquad \alpha = 31^\circ \pm 05'.$$

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches, dans une description hexagonale, ne permet de relever aucune condition d'existence autre que $-h+k+l=3n$, le groupe de Laüe étant $\bar{3}\,m$, les groupes spatiaux possibles sont : $R\,3_2$, $R\,3\,m$, $R\,\bar{3}\,m$. La densité mesurée ($d = 5{,}02$) implique la présence de trois groupements formulaires $Ti_{1/6}NbS_2$ par maille élémentaire (hexagonale) ($d_{calc} = 4{,}83$).

Nous avons utilisé un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, et un balayage de type ω. A partir d'un cristal assimilable, en première

approximation, à une sphère de rayon R = 0,15 mm, nous avons enregistré 1162 intensités diffractées, dans un domaine de θ compris entre 4 et 60°, la longueur d'onde employée est celle du molybdène, $K_{\bar{\alpha}}$. σ (I) désignant l'écart-type, toutes les taches pour lesquelles I/σ (I) est inférieur à 0,5, ont été éliminées; compte tenu des réflexions équivalentes, nous avons donc gardé 250 réflexions indépendantes non nulles pour le calcul d'affinement.

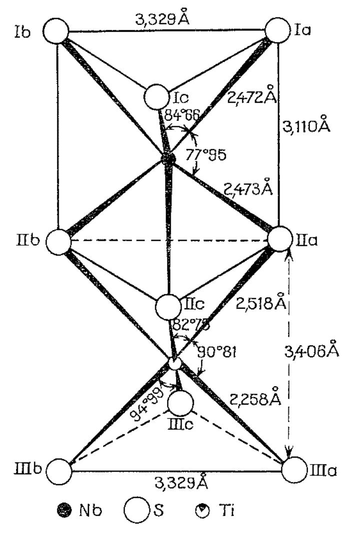


Fig. 2

La structure a été déterminée à l'aide de Patterson tridimensionnelles. Des Patterson-différences ont été utilisées afin de mettre en évidence le titane dont la contribution à la diffraction X est très faible. L'analyse de ces fonctions, très semblables à celles de NbS_2, 3 *s* nous conduit à choisir le même groupe spatial : R 3 *m*. Tous les atomes ont été placés en :

— 1 (*a*) en description rhomboédrique, c'est-à-dire 3 (*a*) en description hexagonale, la symétrie de site de chaque atome est alors C_{3v}.

Les paramètres atomiques et les facteurs de température anisotropes ont alors été affinés, selon le schéma de pondération d'Ibers, en utilisant une méthode de moindre carré (programme SFLS-5) [3] : le facteur de reliabilité ainsi obtenu (R = 0,045) et la cohérence des résultats, justifient le choix du groupe spatial.

Les tableaux I et II donnent respectivement les coordonnées réduites des atomes et les facteurs anisotropes de température. La description de la maille selon le plan $11\bar{2}0$ (*fig.* 1) nous montre que la structure de la phase $Ti_{1/6}NbS_2$ dérive directement de celle de NbS_2, forme 3 *s*; le

titane en occupe statistiquement les sites octéadriques libres situés entre les prismes [NbS_6]. Le niobium se situe exactement au centre du prisme droit à base triangulaire décrit par les six atomes de soufre [$NbS_{Ia} = NbS_{IIa}$ = 2,472 (2) Å], la symétrie du groupement [NbS_6] demeure donc D_{3h}, comme dans NbS_2, 3 *s*; par contre le titane ne se trouve pas exactement au centre de l'octaèdre formé par les six atomes de soufre voisins [TiS_{IIa} = 2,516 (8) Å, TiS_{IIIa} = 2,258 (7) Å]; la symétrie du groupement [TiS_6] reste celle du site : C_{3v}. La figure 2 fait apparaître angles et distances dans le prisme droit à base triangulaire et dans le pseudo-octaèdre [TiS_6]; le tableau III donne les différentes distances Ti—Nb, Ti—S, Nb—S, S—S, Nb—Nb.

TABLEAU III

Distances et angles

Nb—S_{Ia}	2,472 (2) Å	S_{Ia}—S_{IIa}	3,110 (5) Å
Nb—S_{IIa}	2,473 (2) Å	S_{IIa}—S_{IIIa}	3,406 (4) Å
Ti—S_{IIa}	2,518 (8) Å	S_{Ia}—Nb—S_{Ib}	84,662 (2)°
Ti—S_{IIIa}	2,258 (7) Å	S_{IIa}—Nb—S_{IIb}	84,615 (2)°
Nb—Ti	3,1811 (1) Å	S_{IIa}—Ti—S_{IIb}	82,751 (9)°
Nb—Nb = S—S	3,329 (3) Å	S_{IIIa}—Ti—S_{IIIb}	94,991 (7)°

La structure de la phase $Ti_{1/6}NbS_2$ peut se décrire en considérant des chaînes formées de prismes [NbS_6] et de pseudo-octaèdres [TiS_6] mettant en commun tantôt une arête, tantôt une face, ces chaînes sont reliées entre elles par des atomes de soufre.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) J. M. VAN DEN BERG et P. COSSEE, *Inorg. Chim. Act.*, 2, 1968, p. 143-148.
(2) J. ROUXEL, A. LEBLANC et A. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2019-2022.
(3) C. T. PREWITT, *FORTRAN IV Full. Matrix Crystallographie Least squares program.*, SFLS-5, 1966.

Laboratoire de Chimie minérale A
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Ionisations de l'acide osménique : application à la préparation des sels de baryum.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bavay** et **Gabriel Tridot** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la distribution des espèces ionisées de l'acide osménique définit les conditions de précipitation de l'osménate BaH_2OsO_6 dont l'évolution thermique est examinée sous azote et sous oxygène.

L'étude des valences VI à VIII de l'osmium [1] et la détermination spectrophotométrique du domaine d'existence des espèces chimiques en fonction du pH ont montré que le tétroxyde OsO_4 s'hydrate en acide

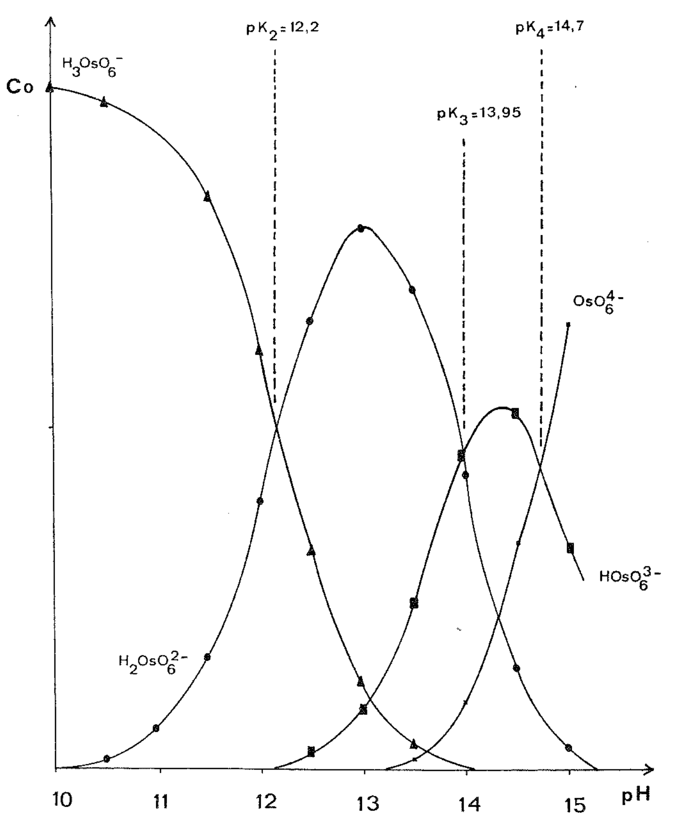


Fig. 1. — Répartition des diverses formes ionisées de l'acide osménique.

osménique H_4OsO_6 [2]. Le diagramme de distribution (*fig.* 1) des espèces ionisées est établi à partir des constantes de dissociation :

$$K_1 = 6,3.10^{-8}, \quad K_2 = 6,3.10^{-13}, \quad K_3 = 1,1.10^{-14}, \quad K_4 = 2.10^{-15}.$$

Le tétroxyde donne des composés du type $OsO_4, 2MOH$ [(3), (4), (5)] avec les bases KOH, RbOH, CsOH, NH_4OH, $Ba(OH)_2$. Nous avons choisi l'étude des sels de baryum en raison de leur faible solubilité.

L'interaction des ions Ba^{2+} et $H_2OsO_6^{2-}$, à pH 13 et 0°C, se traduit par la formation de l'osménate BaH_2OsO_6, n H_2O de couleur rouge. Le départ

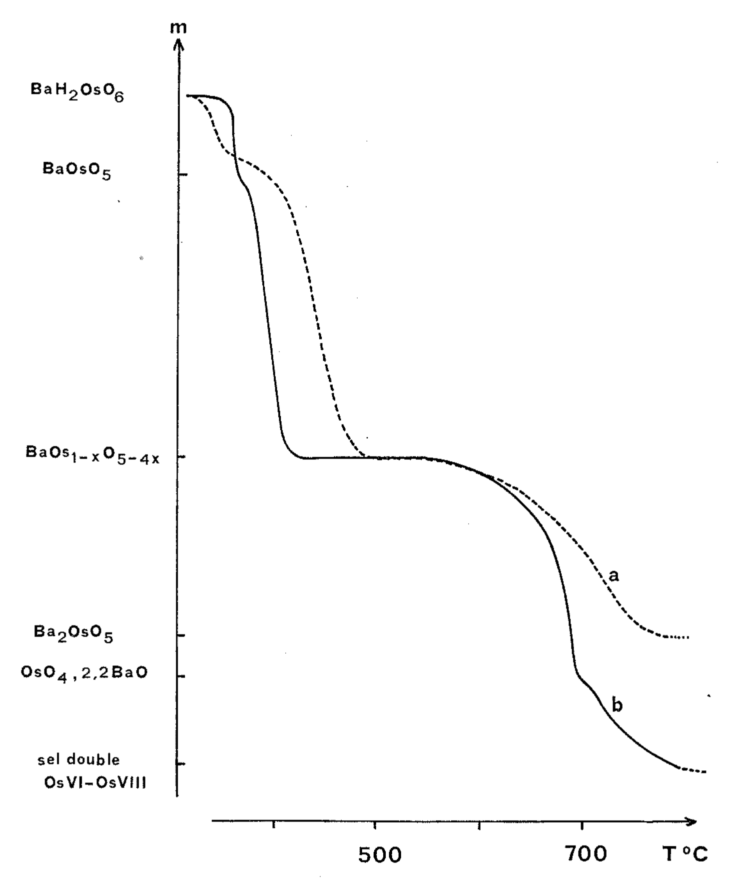


Fig. 2. — Évolution thermique de l'osménate BaH_2OsO_6 (60°/h) : (*a*) sous azote; (*b*) sous oxygène.

des molécules d'eau s'opère en une seule étape à 60°C — avec un dégagement simultané de tétroxyde qui rend impossible l'évaluation exacte du degré d'hydratation — et conduit au sel anhydre BaH_2OsO_6 noir, insensible à la carbonatation par le gaz carbonique atmosphérique et ne présentant plus aucune odeur de tétroxyde.

L'absence à 1600 cm^{-1} de la bande d'absorption caractéristique de la vibration de déformation angulaire de la molécule H_2O jointe à la température élevée de décomposition (360°C) confirme le caractère acide de BaH_2OsO_6. Ce composé cristallise dans le système cubique simple

TABLEAU

Spectres de diffraction X

BaH_2OsO_6, $n\,H_2O$		BaH_2OsO_6			$BaOsO_5$		$BaOs_{0,65}O_{3,60}$		Ba_2OsO_5		Sel double Os VI-Os VIII	
d (Å)	I	*d* (Å)	I	*h k l*	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
7,308	mF	4,403	mF	1 1 1	5,797	mF	9,480	mF	6,188	f	9,905	tf
7,036	mf	3,814	F	2 0 0	4,560	mF	5,466	mf	5,741	f	6,116	tf
6,074	f	3,408	TF	2 1 0	4,425	tf	4,498	F	4,521	tf	6,013	tf
4,940	mF	3,111	F	2 1 1	4,073	mf	3,948	F	4,207	f	4,932	mF
4,854	mF	2,694	mF	2 2 0	3,743	mf	3,642	mf	3,674	tf	4,329	mf
4,035	F	2,539	F	{2 2 1; 3 0 0}	3,563	TF	3,577	mF	3,549	tf	4,168	f
3,537	TF	–	–	–	3,461	F	3,258	TF	3,494	mf	3,897	mf
3,402	tf	2,296	mF	3 1 1	3,279	f	3,198	TF	3,392	tf	3,751	f
3,344	mF	2,197	f	2 2 2	3,218	TF	3,154	TF	3,182	TF	3,508	mf
3,123	mF	2,035	TF	3 2 1	3,050	f	3,033	F	3,087	TF	3,441	tf
3,087	f	1,903	mf	4 0 0	2,964	TF	2,579	mf	2,981	F	3,324	F
3,040	mF	1,847	F	3 2 2	2,869	F	2,489	F	2,914	tf	3,287	mF
2,755	mF	–	–	4 1 0	2,805	mf	2,463	f	2,862	TF	3,215	mF
2,574	mF	1,794	mF	3 3 0	2,574	mf	2,372	mf	2,720	F	3,061	TF
2,547	mF	–	–	4 1 1	2,523	mf	2,246	F	2,646	mF	3,001	TF
2,427	mf	1,747	mF	3 3 1	2,404	f	2,183	mf	2,597	tf	2,919	f
2,360	f	1,701	f	4 2 0	2,354	f	2,120	F	2,561	tf	2,894	f
2,279	f	1,661	mF	4 2 1	2,206	F	2,091	mf	2,421	f	2,831	f
2,222	F	1,522	f	4 3 0	2,169	F	2,029	mf	2,399	tf	2,722	f
2,205	mf	–	–	5 0 0	2,003	mF	1,975	mf	2,259	f	2,599	mf
2,129	F	1,494	F	5 1 0	1,923	mF	–	–	2,214	mf	2,581	tf
2,090	mf	1,465	mF	5 1 1	1,868	mf	–	–	2,189	mf	2,529	mf
2,072	f	1,415	mF	5 2 0	1,841	mf	–	–	2,129	f	2,421	mf
2,063	mf	1,391	mF	5 2 1	1,819	mF	–	–	2,098	F	2,377	f

I : intensité relative; TF : très forte; F : forte; mF : moyennement forte; mf : moyennement faible; f : faible; tf : très faible.

($a = 7{,}61$ Å). La densité a été déterminée dans un picnomètre classique avec le tétrachlorure de carbone :

$$d_{20,01^\circ C} = 6{,}02.$$

Le nombre *n* de molécules par maille ainsi calculé est égal à 3,75 mais il faut admettre la valeur $n = 4$ qui équivaut à une densité de 6,41. L'écart observé entre les densités théorique et expérimentale provient de la difficulté de préparer le sel à l'état pur : la présence des espèces $H_3OsO_6^-$ et $HOsO_6^{3-}$ à pH 13 explique le manque de sélectivité de la précipitation. Le rapport Os/Ba du sel varie de 0,96 à 1,03.

Sous azote ou sous oxygène (*fig.* 2), la thermolyse conduit d'abord à l'osménate $BaOsO_5$ vers 360°C :

$$BaH_2OsO_6 \rightarrow BaOsO_5 + H_2O\nearrow$$

puis à une phase non stœchiométrique à 420°C :

$$BaOsO_5 \rightarrow BaOs_{1-x}O_{5-4x} + x\,OsO_4\nearrow$$

dont le domaine d'existence encadre le rapport Os/Ba = 0,66 ($x = 0,33$). La réhydratation dans une solution de soude donne un mélange d'osménates de rapport global Os/Ba inférieur à 1 en étroite dépendance avec la basicité du milieu.

Sous azote (*fig.* 2, courbe *a*), la phase non stœchiométrique subit ensuite une réduction en osmiate basique :

$$2\,BaOs_{1-x}O_{5-4x} \rightarrow BaOsO_4, BaO + (1 - 2\,x)\,OsO_4\nearrow + 1/2\,O_2\nearrow$$

L'osmiate basique $BaOsO_4$, BaO, préparé également par chauffage du mélange équimoléculaire $BaOsO_4$-BaO à 300°C sous azote [6], s'hydrolyse selon la réaction :

$$BaOsO_4, BaO + 5\,H_2O \rightarrow BaOsO_4, 4\,H_2O\searrow + Ba^{2+} + 2\,OH^-.$$

Par contre, sous oxygène (*fig.* 2, courbe *b*) la valence VIII est maintenue par formation d'un osménate basique intermédiaire Ba_2OsO_6, x BaO ($x \neq 0,2$) avant d'aboutir, à 800°C, au produit final où l'osmium se trouve simultanément sous les degrés d'oxydation VI et VIII avec le rapport Os total/Ba égal à 1/3. L'hydrolyse de ce produit final entraîne la précipitation de $BaOsO_4$, 4 H_2O et l'ionisation de l'osmium octovalent (Os VI/Os VIII $\neq$ 6,6).

En conclusion, la décomposition thermique de l'osménate BaH_2OsO_6, préparé à pH 13, débute par la perte d'une molécule H_2O pour former $BaOsO_5$; puis un dégagement de tétroxyde aboutit à une phase non stœchiométrique $BaOs_{1-x}O_{5-4x}$ qui évolue : sous azote en $BaOsO_4$, BaO et, sous oxygène, d'abord en Ba_2OsO_6, x BaO, ensuite en un sel double Os VI-Os VIII.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Bavay, *Thèse*, Lille, 1972.
(2) Bavay, Nowogrocki et Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2026.
(3) Tschugajew, *Comptes rendus*, 167, 1918, p. 162.
(4) Tschugajew, *Z. anorg. allgem. chem.*, 172, 1928, p. 213.
(5) Krauss et Wilken, *Z. anorg. allgem. chem.*, 145, 1925, p. 151.
(6) Stephan, *Thèse*, Karlsruhe, 1960.

École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et données cristallographiques des composés* $BaZrSi_3O_9$ *et* $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$. Note (*) de MM. **René Masse** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

$BaZrSi_3O_9$ est un trimétasilicate isotype de la bénitoïte : $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ est un monophosphate isotype de la langbéinite : $K_2Mg_2(SO_4)_3$.

L'existence des silicates $BaZrSi_3O_9$ et $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ a été signalée par Galkin et Chukhlantsev [1] dans une étude ébauchant le système ternaire : BaO, ZrO_2, SiO_2.

1. Le composé $BaZrSi_3O_9$ a été préparé à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de carbonate de baryum, d'oxyde de zirconium et de silice, chauffé vers 1000°C, broyé finement à intervalles de temps réguliers, puis porté progressivement à 1350°C. La réaction chimique s'écrit :

$$BaCO_3 + ZrO_2 + 3\,SiO_2 \rightarrow \underline{BaZrSi_3O_9} + CO_2.$$

Le diagramme de poudre présente une forte analogie avec celui de la bénitoïte, $BaTiSi_3O_9$ [(2), (3)]. La détermination des paramètres de maille de $BaZrSi_3O_9$ et l'analogie de la formule chimique établissent l'isotypie avec la bénitoïte.

Données cristallographiques :

Système hexagonal. Groupe spatial : $P\,\bar{6}\,C\,2$.

$$a = 6{,}755 \quad (\sigma_a = 0{,}004)\ \text{Å}; \qquad c = 9{,}980 \quad (\sigma_c = 0{,}01)\ \text{Å};$$
$$V_{mol} = 197{,}2 \quad (\sigma = 0{,}5)\ \text{Å}^3; \qquad d_{RX} = 3{,}85 \pm 0{,}005;$$

σ représente l'écart-type sur les valeurs des paramètres affinées par la méthode des moindres carrés.

Le tableau I contient un dépouillement du diagramme de diffraction X de $BaZrSi_3O_9$. La longueur d'onde de la radiation utilisée est celle du cuivre $\lambda\ K_{\alpha_1\alpha_2} = 1{,}5418$ Å.

2. Le composé $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ a été préparé à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de carbonate de baryum, d'oxyde de zirconium et de silice, chauffé à 1450°C. La réaction chimique est

$$2\,BaCO_3 + 2\,ZrO_2 + 3\,SiO_2 \rightarrow \underline{Ba_2Zr_2Si_3O_{12}} + 2\,CO_2.$$

L'étude d'un diffractogramme de poudre et l'analogie de la formule chimique montre l'isotypie de $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ avec la langbéinite : $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [(4), (5)].

TABLEAU I

Dépouillement d'un diffractogramme de poudre de $BaZrSi_3O_9$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 0 0.....	5,82	5,85	37,5	2 0 4.....	1,900	1,898	15,5
0 0 2.....	4,98	4,99	9	2 1 3.....	1,842	1,841	4
1 0 2.....	3,794	3,796	100	3 0 2.....	1,817	1,816	22
1 1 0.....	3,375	3,377	37,5	1 1 5.....	–	1,718	0
1 1 1.....	3,198	3,199	19	2 2 0.....	1,689	1,689	6
2 0 0.....	2,924	2,925	34	2 2 1.....	–	1,665	0
1 1 2.....	2,797	2,797	100	0 0 6.....	–	1,663	0
2 0 2.....	2,523	2,523	4	1 2 4.....	1,656	1,655	18
0 0 4.....	2,496	2,495	12,5	3 1 0.....	1,623	1,622	2
1 1 3.....	–	2,370	0	3 1 1.....	–	1,601	–
1 0 4.....	2,297	2,295	6	1 0 6.....	1,600	1,600	23
2 1 0.....	2,210	2,211	27	2 2 2.....	–	1,600	–
2 1 1.....	2,158	2,159	6	1 3 2.....	1,544	1,543	9
2 1 2.....	2,022	2,021	10	3 0 4.....	1,537	1,536	11
1 1 4.....	2,009	2,007	34	2 2 3.....	–	1,506	0
3 0 0.....	1,950	1,950	17,5	1 1 6.....	1,494	1,492	9,5

Données cristallographiques :

Système cubique. Groupe spatial : $P\,2_13$.

$$a = 10,229 \quad (\sigma_a = 0,005)\ \text{Å};$$
$$V_{mol} = 267,6 \quad (\sigma = 0,5)\ \text{Å}^3; \quad d_{RX} = 4,55 \pm 0,005.$$

Le tableau II donne un dépouillement du diagramme de diffraction X de $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$. Les conditions expérimentales sont identiques à celles signalées dans le paragraphe 1.

TABLEAU II

Dépouillement d'un diffractogramme de poudre de $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 1 0.....	–	7,23	0	4 2 2.....	2,088	2,088	20
1 1 1.....	5,90	5,90	7,5	4 3 0.....	2,045	2,046	3
2 0 0.....	–	5,11	0	5 1 0.....	2,006	2,006	26
2 1 0.....	–	4,57	0	5 1 1.....	–	1,969	0
2 1 1.....	4,17	4,17	49	5 2 0.....	1,899	1,899	10
2 2 0.....	3,613	3,616	22	5 2 1.....	–	1,868	0
2 2 1.....	3,406	3,410	4	4 4 0.....	–	1,808	0
3 1 0.....	3,234	3,235	100	5 2 2.....	1,781	1,781	4
3 1 1.....	3,082	3,084	24	5 3 0.....	–	1,754	0
2 2 2.....	2,953	2,953	2,5	5 3 1.....	–	1,729	0
3 2 0.....	2,834	2,837	16	6 0 0.....	–	1,705	0
3 2 1.....	2,732	2,734	67	6 1 0.....	1,683	1,682	4
4 0 0.....	–	2,557	0	6 1 1.....	1,659	1,659	14,5
4 1 0.....	2,479	2,481	10,5	6 2 0.....	1,618	1,617	3,5
4 1 1.....	–	2,411	0	6 2 1.....	1,598	1,597	5
3 3 1.....	2,345	2,347	4	5 4 1.....	1,578	1,578	5,5
4 2 0.....	2,287	2,287	2,5	5 3 3.....	1,559	1,559	2
4 2 1.....	2,232	2,232	7	6 3 0.....	1,525	1,525	5
3 3 2.....	2,179	2,181	7,5				

Nous savons que de nombreux sulfates, fluorobéryllates et phosphates possèdent la structure de la langbéinite. $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ est à notre connaissance le premier silicate possédant ce type de structure.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Y. M. GALKIN et B. G. CHUKHLANTSEV, *Inorganic Materials*, 2, 1966, p. 455-460.

(2) W. H. ZACHARIASEN, *Z. Kristall.*, 74, 1930, p. 139.

(3) ROBBINS et LEVIN, *J. Research N. B. S.*, 65 A, 1961, p. 127.

(4) B. GOSSNER et I. KOCK, *Kristallogr.*, 80, 1931, p. 455-464.

(5) A. ZEMANN et J. ZEMANN, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 409-413.

Laboratoire des rayons X,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un nouvel hétérocycle azoté, la* 5-H *phényl*-2 Δ^2 *pyrazolino*-[3,2-*a*] *isoindolone*-5. Note (*) de M. **Gérard Leclerc**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'hydrazine sur l'α-phénacylphtalide conduit à un nouvel hétérocycle la 5-H phényl-2 Δ^2 pyrazolino-[3,2-*a*] isoindolone.

L'action de l'hydrazine sur l'α-phénacylphtalide (I) préparé par condensation en milieu alcalin hydroalcoolique de l'acide phtalaldéhydique avec l'acétophénone selon Gutsch et coll. [1] conduit à un nouvel hétérocycle

OH O O $C_6H_5COCH_3$ C_6H_5 O O O I

azoté (II) avec un rendement de l'ordre de 80 %, la 5-H phényl-2 Δ^2 pyrazolino-[3,2-*a*] isoindolone.

I + NH_2—NH—R

C_6H_5 N N II O

C_6H_5 N—N R O III a, R=H b, R=CH_3

La structure de (II) repose sans ambiguïté sur ses données spectrales (ultraviolet, RMN et infrarouge). Le produit (II), recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole, présente les caractéristiques suivantes : F 162°C. L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_{12}H_{12}ON_2$: calculé %, C 77,40; H 4,87; N 11,28; trouvé %, C 77,61; H 5,06; N 11,26. Le spectre infrarouge ($CHCl_3$) possède des bandes de CO à 1710 cm^{-1} et de CN à 1620 cm^{-1}. En ultraviolet (EtOH) le produit (II) absorbe à 312 nm avec un log $\varepsilon = 4,13$.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) est du type ABX avec $\delta A = 204$ c/s, $\delta B = 194$ c/s, $\delta X = 330$ c/s, JAB = 17 c/s et JAX $\sim$ JBX = 10 c/s. Le spectre de masse donne un pic moléculaire à 248.

Traitée dans les mêmes conditions la méthylhydrazine n'a pas conduit au dérivé (III *b*) ce qui permet de penser que (III *a*) n'est pas un intermédiaire dans la synthèse de (II).

Sous l'action du perbromure de phényltriméthylamonium (PTT) (II) conduit au dérivé monobromé (IV) puis sous l'action de la collidine au dérivé (V).

Br
C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5
N N N
PTT
N N N
O O O

II IV V

Le dérivé (V) non encore décrit jusqu'à ce jour a également été obtenu à partir de (II) par action de la dichlorodicyano *p*-benzoquinone (DDQ) dans le cyclohexène à reflux ou mieux dans le xylène. Ce dérivé après recristallisation dans CCl_4 présente les constantes suivantes : F 136°C. Son analyse centésimale est en accord avec la formule $C_{16}H_{10}N_2$: calculé %, C 78,04; H 4,09 N 11,38; trouvé %, C 78,14; H 4,13; N 10,85.

Le spectre infrarouge possède une forte bande de carbonyle à 1555 cm^{-1} et une faible bande à 1790 cm^{-1}.

En ultraviolet (EtOH) le produit (V) absorbe à 248 nm avec un $\log \varepsilon = 4{,}56$ et à 335 nm avec un $\log \varepsilon = 3{,}17$.

Enfin le spectre de RMN ($CDCl_3$) indique la présence de 9 H aromatiques entre 430 et 490 c/s, et de 1 H vinylique singulet.

(*) Séance du 26 février 1973.

([1]) C. D. Gutsch, E. F. Jason, R. S. Coffey et E. H. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5756.

Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. de Sciences pharmaceutiques,
3, *rue de l'Argonne,*
67083 *Strasbourg-Cedex*

et

Institut de Pharmacologie,
U. E. R. des Sciences médicales,
11, *rue Humann,* 67000 *Strasbourg.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halogénures de tellurényle.* II [1] : *Synthèse d'arylidène-2 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(b) tellurophènes (« Telluroaurones »).* Note (*) de MM. **Jean-Louis Piette**, **André Petit** et **Marcel Renson**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent l'obtention de « telluroaurones », type de substance encore inconnu, par condensation de l'o-bromotelluroacétophénone avec des aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine. Cette synthèse, qui passe par l'intermédiaire des o-bromotelluroarylidène acétophénones, se réalise avec d'excellents rendements. Elle est applicable avec succès à la synthèse de « sélénoaurones », obtenues antérieurement par d'autres méthodes.

Nous avons mis au point récemment [1] une méthode de synthèse d'halogénures de tellurényle aromatiques substitués en ortho par un groupement formyle. A partir de l'o-bromotelluroacétophénone (I) (Y = Te, F 116°), préparée par une méthode similaire [2], nous avons tenté de préparer l'o-bromotellurobenzylidène acétophénone (II) par condensation du benzaldéhyde en milieu HCl, suivant la méthode de Arndt [3]. Nous avons obtenu en réalité le benzylidène-2 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(b) tellurophène (III)

(Y = Te, Ar = C_6H_5), premier analogue telluré connu des « aurones » (III, Y = O). Cette réaction, qui se réalise au reflux de l'acide acétique avec un rendement de 80 % en produit recristallisé, est d'autant plus intéressante que la méthode classique d'obtention des aurones, par condensation du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(b) tellurophène [4], et du benzaldéhyde en milieu HCl, fournit uniquement l'o-chlorotelluroacétophénone par rupture du cycle.

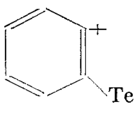
La réaction passe vraisemblablement par l'intermédiaire (II) car ce dernier, déjà isolé d'autre part [5] fournit quantitativement la même telluroaurone (III) dans les mêmes conditions.

Les preuves de structure de ce nouveau type de dérivés sont les suivantes :

1. L'analyse élémentaire C, H, est conforme aux résultats attendus.

2. Le spectre de masse, basé sur l'isotope ^{130}Te, donne une masse moléculaire de 336, identique à la masse calculée. La répartition isotopique et les fragmentations indiquent la présence de 1 at-g de tellure par mole. Le pic de base se trouve à $M/e = 76$ (benzyne). On note aussi un pic

intense (85 % du pic de base) à $M/e = 206$, renfermant toujours le tellure, qui correspond à $M^+—(C_6H_5—CH=C=CO)$, et donc vraisemblablement à l'ion radical.



3. Le spectre infrarouge (appareil « Perkin-Elmer » I. R. 20 A) présente une bande $\nu_{C=O}$ à la fréquence attendue : 1645 cm^{-1} en phase KBr (avec léger épaulement), pour 1660 cm^{-1} à l'analogue sélénié correspondant.

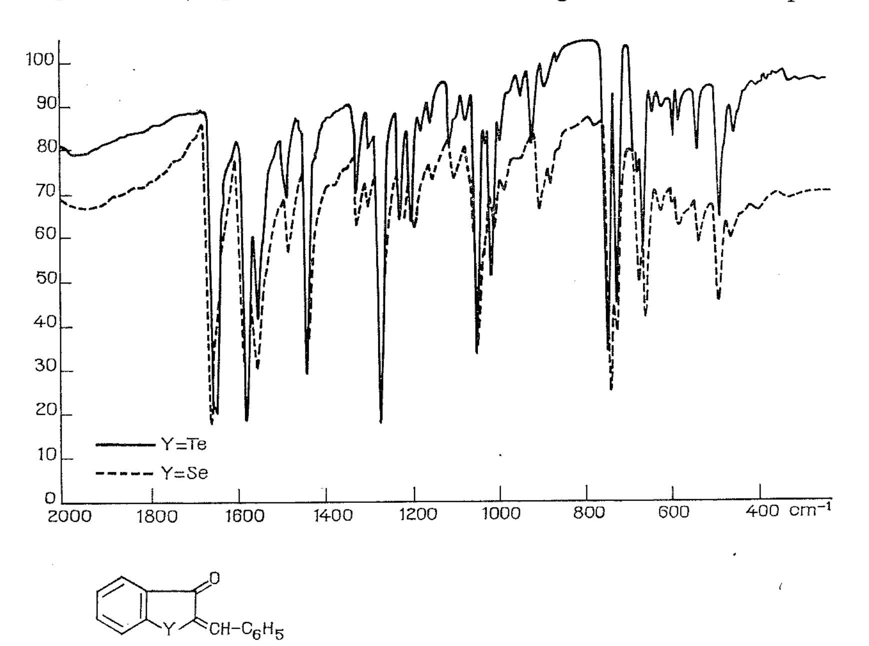


Fig. 1

Les spectres des deux isostères (*fig.* 1) sont du reste extrêmement semblables dans tout le domaine de prise du spectre.

4. Le spectre ultraviolet (appareil « Beckman » DB-T, solution dans l'éthanol), est également très parallèle à celui de l'isologue sélénié (*fig.* 2), comme le montrent les valeurs suivantes de λ_{max} (en nm) et ε_{max} :

Y = Te : 228 (14 900); 260 (19 500); 314 (18 200); 472 (4 470);

Y = Se : 230 (8 920); 256 (16 300); 314 (18 700); 438 (6 920).

5. Le spectre de RMN ($CDCl_3$, réf. interne TMS), présente un singulet (=CH benzylidénique, intégration 1) à $\delta = 8{,}56.10^{-6}$ [8,21 pour Y = Se; 7,98 pour Y = S; 6,95 pour l'isomère Z de Y = O ([6]), le seul obtenu par voie chimique]. Parmi les neuf protons aromatiques (massif à $\delta = 7{,}33$)

l'un d'entre eux, logiquement le H_4, est relativement déblindé sous forme d'un doublet à $\delta = 7{,}86.10^{-6}$.

6. Par l'action de HBr à 48 % dans HAc, le cycle de (III) s'ouvre, avec formation (Rdt 95 %) de l'halogénure de tellurényle (II) obtenu antérieurement ([5]) ($\nu_{C=O}$: 1615 cm^{-1}, système AB vinylique à $\delta = 7{,}35$ et $7{,}83.10^{-6}$, J = 14 Hz.)

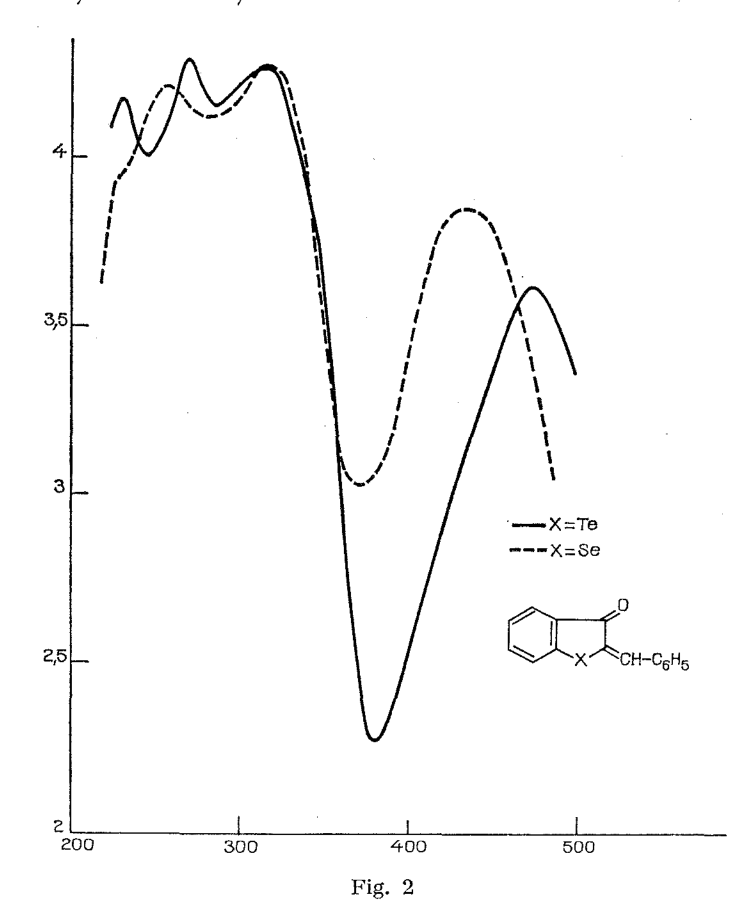


Fig. 2

La substance (II), traitée par le diméthylcadmium, donne du reste le dérivé Te-méthylé correspondant déjà décrit également ([5]). La seule substance isomère de (III), qui pourrait à la limite fournir II dans les mêmes conditions serait la telluroflavone. La substance obtenue n'a ni les propriétés physiques (couleur), ni les propriétés spectroscopiques (spectre ultraviolet, fréquence $\nu_{C=O}$ en infrarouge) caractéristiques des flavones.

7. La même réaction, appliquée à l'halogénure de sélénényle (I) correspondant (Y = Se) fournit avec un rendement de 70 % la « sélénoaurone

(III) » (Y = Se), identique à celle préparée antérieurement par d'autres méthodes [7]. Une réaction de cyclisation du même type se produit du reste en série séléniée à partir d'o-sélénocyanoacétophénones [8].

La méthode utilisée a été généralisée avec des rendements globaux d'au moins 80 % à la préparation des « telluroaurones » (III) suivantes : Sauf indications contraires, ce sont des aiguilles brun-rouge, recristallisées dans l'hexane-benzène.

Ar = C_6H_5, F 142°; p-$CH_3O-C_6H_4$, F 137°; p-$CH_3-C_6H_4$, F 125°; p-$Cl-C_6H_4$, F 193°; o-$Cl-C_6H_4$, F 185°; p-$I-C_6H_4$, F 208° (toluène); p-$(CH_3)_2N-C_6H_4$, F 243° (benzène-DMF); α-naphtyl, F 184° (toluène-DMF).

Les analyses élémentaires C, H et N de ces substances nouvelles et leurs caractéristiques spectroscopiques sont conformes aux résultats attendus.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) Partie I : J. L. Piette, R. Lysy et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3359.
(2) P. Willequet, Mémoire de licence, 1972, Université de Liège.
(3) F. Arndt, W. Flemming, E. Scholz et V. Löwensohn, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1269.
(4) J. M. Talbot, Université de Liège (travail en cours).
(5) J. L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 80, 1971, p. 669.
(6) J. Hastings et H. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1, 1972, p. 2128.
(7) (*a*) A. Graebe, *Ann.*, 174, 1874, p. 185; (*b*) R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 1835; (*c*) P. Cagiant, G. Kirsch et Mme D. Cagiant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 711.
(8) (*a*) R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 2654; (*b*) J. Gosselck et E. Wolters, *Ibid.*, 95, 1962, p. 1234; (*c*) E. Giesbrecht et I. Mori, *An. Acad. Brasil*, C, 30, 1958, p. 521.

Institut de Chimie organique,
Université de Liège,
quai Roosevelt, 1 B,
Liège 4000,
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la mayténine alcaloïde dérivé de la spermidine.* Note (*) de M. **Henri-Philippe Husson**, Mlle **Christiane Poupat** et M. **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une méthode d'amidification sélective des amines primaires de la spermidine, mise au point au cours de la synthèse des alcaloïdes du type lunarine, permet de préparer la mayténine ou di-*trans*-cinnamoylspermidine en deux étapes.

La publication récente de la structure de la mayténine **1** [1] nous incite à publier la synthèse de cet alcaloïde effectuée selon une méthode mise au point lors de la synthèse des alcaloïdes du type lunarine [[2], [3]].

Une étape de cette synthèse consiste en l'amidification des fonctions amines primaires de la spermidine **3** en laissant la fonction amine secondaire libre. La protection sélective de la fonction amine secondaire de la spermidine présentant certaines difficultés, une méthode d'acylation sélective des fonctions amines primaires avait été recherchée.

La méthode dite « des esters actifs », décrite pour la synthèse de polypeptides [4], qui fait appel à la formation d'esters de l'hydroxy-1-pipéridine, permet d'atteindre ce but [[2], [3]].

C_6H_5—CH=CH—CO—NH—$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_4$—NH—CO—CH=CH—C_6H_5

1

↑ Δ THF

C_6H_5—CH=CH—CO—O—N(pipéridine) + H_2N—$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_4$—NH_2

2 **3**

Le traitement d'une solution d'acide cinnamique (10 mmoles) dans le chlorure de méthylène à 0° par du chloroformiate de méthyle (12 mmoles) en présence de triéthylamine (12 mmoles), conduit à l'anhydride mixte intermédiaire qui est transformé par action de l'hydroxy-1 pipéridine en l'ester **2** (Rdt 90 %) : F 72° (hexane); analyse $C_{14}H_{17}O_2N$ [spectrométrie de masse pics à *m/e* 131 (100 %), 231 (M^+)]; ν (cm^{-1}, nujol) : 1725 et 1635; RMN : protons cinnamiques *trans* centrés à δ : 6,40 et $7,73.10^{-6}$, $J_{AB} = 16$ Hz.

Une solution de 462 mg (2 mmoles) de **2** et de 145 mg. (1 mmole) de spermidine dans 15 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre est portée à reflux pendant 18 h. Le solvant est ensuite distillé sous pression réduite et le résidu est repris par du chloroforme. Après lavage avec de l'eau distillée, la solution organique est amenée à sec et le produit brut de la réaction

est cristallisé dans l'acétone. On isole 250 mg (Rdt 62 %) de cristaux identiques à la mayténine **1** [F, spectre de masse et spectre de RMN à 240 MHz ([5])].

Ce travail s'inscrit dans un ensemble de synthèses totales d'alcaloïdes et d'analogues structuraux contenant une unité spermidine.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) G. Englert, K. Klinga, Raymond-Hamet, E. Schlittler et W. Vetter, *Helv. Chim. Acta*, 56, 1973, p. 474.

([2]) H.-P. Husson, C. Poupat, B. Rodriguez et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2697.

([3]) H.-P. Husson, C. Poupat, B. Rodriguez et P. Potier, *Tetrahedron*, 1973 (sous presse).

([4]) B. O. Handford, J. H. Jones, G. T. Young et T. F. N. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6814.

([5]) Dû à M. S. Kan et à l'équipe de RMN de l'Institut d'Électronique fondamentale de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et réactivité d'esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques et d'analogues hétérocycliques.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Bargnoux**, Mlle **Joelle Paris** et Mme **Joële Couquelet**, présentée par M. Henri Normant.

Plusieurs esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques ont été isolés et étudiés par spectrométrie infrarouge et RMN. La réactivité de ces composés, totalement énolisés, est comparée à celle des alcools et des phénols.

En tant qu'intermédiaires dans la préparation de buténolides, nous avons décrit lors de précédents travaux des esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques [(1), (2)]. Nous avons entrepris d'isoler ces dérivés afin de préciser leur structure et leur réactivité.

Une première étude a été réalisée à propos du benzoyl pyruvate de méthyle dont les spectres de RMN mettent en évidence une forme totalement énolisée (3).

Nous étendons nos investigations à une série d'esters analogues, préparés à partir de cétones aromatiques par la réaction de Claisen avec l'oxalate de diéthyle :

R–C(=O)–CH_3 + $COOC_2H_5$–$COOC_2H_5$ $\xrightarrow{CH_3O^{\ominus}}$ 1

R = X–C_6H_4– : **1a** : X = H ; **1b** : X = Cl ; **1c** : X = F ; **1d** : X = NO_2

R = thiényl-2 : **1e**

R = benzofuryl-2 : **1f**

Dans tous les cas les esters sont énolisés à 100 % comme le prouvent les spectres de RMN. En effet, on note la présence d'un singulet d'intensité 1 vers 7.10^{-6} (proton éthylénique) et d'un signal large de même intensité vers 15.10^{-6} (OH énolique). Par ailleurs, aucun des spectres ne présente le signal du groupe méthylène, caractéristique de la forme β-dicétonique.

Les énols possèdent des propriétés chimiques analogues à celles des alcools; ainsi on connaît les esters et les éthers d'énols. Nous avons mis à profit cette réactivité particulière pour accéder à des acétates et à des éthers méthyliques de quelques esters énol-pyruviques **1**.

Les acétates **2** sont préparés à l'aide d'anhydride acétique, en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur; les rendements sont de l'ordre de 75 %.

$$R-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}-CH=C\begin{cases}O-CO-CH_3 \\ COOCH_3\end{cases}$$

2

2a : R=phényle
2b : R=thiényle
2c : R=benzofurannyle

Les principales données fournies par les spectres de RMN sont rassemblées dans le tableau suivant :

TABLEAU

N°	$\delta \times 10^{-6}$ (*)		
	—CH=C<	—O—C(=O)—CH₃	—C(=O)—OCH₃
2 *a*	7,32	2,10	3,84
2 *b*	7,29	2,23	3,82
2 *c*	6,98	2,25	3,88

(*) Appareil « Varian » A 60, référence interne tétraméthylsilane; solvant CCl_4 (**2** *a*, **2** *b*), acétone d_6 (**2** *c*).

Pour préparer les éthers d'énols nous avons utilisé le diazométhane. Nous isolons en fin de réaction un mélange, composé d'un éther méthylique et d'un produit d'addition sur la double liaison. Cette réactivité particulière du système conjugué sera pour nous l'objet d'études ultérieures.

La forme énolique de nos composés fait apparaître une double liaison conjuguée portant un hydroxyle; un tel système est susceptible de réagir de façon comparable aux phénols. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons étudié deux réactions utilisées classiquement en série phénolique; l'hydroxyméthylation et l'aminométhylation. L'expérience nous a confirmé dans les deux cas l'analogie avec les phénols.

L'hydroxyméthylation de nos esters énol-pyruviques se fait avec de bons rendements lorsque le pH du milieu est égal à 8. La comparaison avec la série phénolique nous permet d'avancer le mécanisme suivant.

R—C(=O)—CH=C(—O⊖)—C(=O)—OCH₃ ⟶ R—C(=O)—CH⊖—C(=O)—C(=O)—OCH₃ + CH₂=O

⟶ R—C(=O)—C(H)(CH₂O⊖)—C(=O)—C(=O)—OCH₃ ⟶ R—C(=O)—C(CH₂OH)=C(OH)—C(=O)—OCH₃

Les produits hydroxyméthylés, soumis à l'action d'un acide, se cyclisent en lactones **3** :

3

3a : R=phényle
3b : R=p-chlorophényle
3c : R=thiényle
3d : R=benzofurannyle

L'aminométhylation conduite en milieu basique fait intervenir un mécanisme concerté à six centres, habituellement invoqué pour les phénols et les cétones énolisables ([4]). Nous avons appliqué la réaction de Mannich à nos substrats ; l'agent aminométhylant doit se fixer sur le carbone en α de l'OH énolique.

Les produits isolés, étudiés en spectrométrie de RMN et infrarouge, possèdent la structure suivante :

4

4a : X=O
4b : X=N—CH_3

Cette forme chélatée a été récemment observée par Glozman ([5]). Nous avons pu vérifier la quaternisation de l'azote par le déplacement en RMN des protons méthyléniques adjacents. Nous reviendrons ultérieurement

sur le comportement des esters énol-pyruviques vis-à-vis de réactifs aminométhylants.

Nous retenons de ces divers essais la grande réactivité des formes énoliques des esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques, s'apparentant à celle des alcools et à celle des phénols.

Travail réalisé dans le cadre du Contrat de Recherche Libre n° 71.1.186.9 de l'I.N.S.E.R.M.

(*) Séance du 12 février 1973.

(1) P. Nivière, P. Tronche et J. Couquelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3658.
(2) J. Couquelet, J. B. Boyer et J. Couquelet, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 422.
(3) G. Durantin, J.-B. Boyer, J. Couquelet et P. Bastide, *Chim. Thér.*, 7, 1972, p. 472.
(4) W. L. Nobles et N. D. Potti, *J. Pharm. Sci.*, 57, 1968, p. 1097.
(5) Sh. M. Glozman et V. G. Vinokurov, *Khim. Geterotsikl Soedin*, 7, 1971, p. 1453; *C. A.*, 77, 1972, n° 33 770 *u*.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63001 *Clermont-Ferrand-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'élimination-addition sur les halo-1 cyclènes*. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Brunet**, **Bernard Fixari** et **Paul Caubère**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation d'amines sur les chloro et bromo-1 cycloheptènes en présence de base et en milieu aprotique, conduit à un mélange d'énamines et de dimères du cycloheptadiène-1.2. Dans des conditions analogues, les énolates de cétones se condensent sur le chloro-1 cycloheptène en donnant accès à une nouvelle série d'alcools bi ou tricycliques.

Poursuivant l'étude des réactions d'élimination-addition sur les halo-1 cyclènes, nous avons entrepris d'étendre les résultats obtenus en série cyclohexénique ([1]). Une récente publication de Tochtermann et coll. ([2]) traitant de réactions d'élimination-addition sur des dérivés halogénés benzocyclohepténiques nous amène à publier les résultats de nos recherches sur les chloro et bromo-1 cycloheptènes eux-mêmes.

Le premier de ces dérivés halogénés est obtenu selon Mousseron et Jacquier ([3]). Le second est obtenu, dans d'excellentes conditions, en traitant le transdibromocycloheptane par la base complexe $NaNH_2$-*t*.BuONa dans les conditions mises au point pour préparer le bromo-1 cyclohexène ([4]).

Condensation des amines. — Le schéma I représente les réactions observées :

$$\mathbf{1} + \mathbf{2}\ (R_1R_2NH) \xrightarrow[\text{THF, 35°, 16 h}]{NaNH_2\text{-t.BuONa ou } NaNH_2} \mathbf{3} + \mathbf{4}$$

1 : (*a*) X = Cl; (*b*) X = Br. **2** : R_1R_2NH = pipéridine, morpholine.

Schéma I

Avec les amines étudiées, les rendements en **3** sont de l'ordre de 30 %; le reste des produits isolés est constitué du dimère du cycloheptadiène-1.2 **4** et de traces d'un autre dimère. Ce mélange de dimères a été précédemment décrit [([5]), ([6])]. Le taux de conversion de **1** est de l'ordre de 70 %.

Ce résultat est très différent de ce que nous avions observé avec le chloro-1 cyclohexène pour lequel l'intervention du cyclohexyne a été mise en évidence ([1c]), les rendements en énamines étant nettement supérieurs [([1a]), ([1b]), ([1c])].

Les énamines **3** sont identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques; **4**, ainsi que son composé d'addition avec le tétracyanoéthylène, sont identiques aux produits décrits dans la littérature [(5), (6)].

Condensation des énolates de cétones. — Nous avons montré [(1d), (1e), (1f)] qu'en série cyclohexénique, les énolates de cétones conduisent à une réaction semblable à celle observée avec les arynes, permettant la synthèse de diverses cétones et d'une série nouvelle d'alcools. Dans ce cas, nos observations conduisent à penser que l'intermédiaire est le cyclohexadiène-1.2 (1d); il paraissait donc intéressant d'étudier ces réactions sur le chloro-1 cycloheptène.

En série linéaire, nous avons, pour l'instant, étudié deux cétones : $(i\text{-Pr})_2CO$ et CH_3COPh. Au sein du THF et dans des conditions semblables à celles mises au point précédemment (1d), elles conduisent essentiellement à **5** et **6** (rendement de l'ordre de 40 %).

R R R1 H OH **5** R R R1 H OH **6**

5 *a* : R = CH_3, R_1 = *i*-Pr; **6** *a* : R = CH_3, R_1 = *i*-Pr;

5 *b* : R = H, R_1 = Ph; **6** *b* : R = H, R_1 = Ph;

$$\frac{5a}{6a} \simeq 0{,}33; \quad \frac{5b}{6b} \simeq 0{,}88.$$

Ces alcools sont accompagnés de faibles quantités de cétones analogues à celles que nous avons décrites en série cyclohexénique. Ce résultat accentue la différence observée entre les séries en C_6 et C_7, cette dernière conduisant à des alcoolates bicycliques beaucoup plus stables dans le milieu réactionnel.

Ces alcools ont été identifiés par comparaison de leurs spectres infrarouge et RMN avec ceux des alcools obtenus en série cyclohexénique [(1d), (1e), (1f)] et leurs stéréochimies déterminées en RMN à l'aide du complexe Eu $(DPM)_3$. Le détail de ces propriétés spectrales sera publié ultérieurement.

Remarque. — De même qu'en série cyclohexénique, les conditions opératoires et surtout la nature du solvant jouent un rôle important sur le déroulement de ces réactions. Ainsi la condensation de l'énolate de l'acétophénone, dans les conditions habituelles, mais au sein du HMPT, conduit avec un rendement global de 20 % à deux composés **7** et **8** différents de ceux décrits ci-dessus.

7 est formé par un mécanisme analogue à celui antérieurement décrit ([1f]). Il est identifié par comparaison de ses spectres avec ceux du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrol-9 ([1f]). **8** est l'une des cétones formées en faible quantité lors des réactions effectuées dans le THF.

7 **8**

$$\frac{\mathbf{7}}{\mathbf{8}} \neq 1.$$

En série cyclique, la formation d'alcools tricycliques isomères domine également. Ainsi, la cyclohexanone et la cycloheptanone conduisent aux alcools **9** et **10** (Rendement de l'ordre de 50 %).

9 **10** ou **10'**

9 *a* : $n = 2$; **10** *a* : $n = 2$; **10'** *a* : $n = 2$;
9 *b* : $n = 3$; **10** *b* : $n = 3$; **10'** *b* : $n = 3$.

$$\frac{\mathbf{9}\,a}{\mathbf{10}\,a} \simeq 0,25; \qquad \frac{\mathbf{9}\,b}{\mathbf{10}\,b} \simeq 1,5.$$

La structure générale des alcools **9** et **10** est facilement démontrée par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles des alcools obtenus en série cyclohexénique. La stéréochimie des alcools **9** est précisée par une étude à l'aide du complexe Eu $(DPM)_3$. Pour les alcools **10**, une étude du même type montre que l'un des H tertiaires occupe une position *trans* par rapport à OH mais la symétrie locale de ces molécules ne permet pas de trancher entre **10** et **10'**. Cependant, comme en série cyclohexénique, ces alcools s'ouvrent en milieu basique (NaH-HMPT) pour conduire aux cétones « normales ». Dans le cas des alcools (**10** ou **10'**) nous avons constaté qu'il existe, en milieu basique, un équilibre entre (**10** *b* ou **10'** *b*), **9** et la cyclohepténylcycloheptanone. Compte tenu des travaux de Wiberg et coll. ([7]), cette observation apporte un argument solide quant à la structure **10** plutôt que **10'** des alcools *trans*.

Conclusion. — Les recherches actuellement en cours ont pour but de généraliser ces réactions, de trouver des conditions permettant de les orienter sélectivement et d'étudier les propriétés des alcools bi et tricycliques synthétisés par cette voie. Nos résultats feront l'objet de prochains mémoires.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) P. Caubère et J.-J. Brunet : (*a*) *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3323; (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2418; (*c*) *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3515; (*d*) *Ibid.*, 28, 1972, p. 4835; (*e*) *Ibid.*, 28, 1972, p. 4847; (*f*) *Ibid.*, 28, 1972, p. 4859.

(2) W. Tochtermann, D. Schäfer et D. Pfaff, *Liebigs Ann. Chem.*, 764, 1972, p. 1.

(3) M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 648.

(4) P. Caubère et G. Coudert, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 1289 et travaux en cours.

(5) G. Wittig et J. Meske Schüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 711, 1968, p. 65.

(6) W. J. Ball et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2298.

(7) K. B. Wiberg, J. E. Hiatt et K. Hseih, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 544.

Université de Nancy I,
Laboratoire
de Chimie organique I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions du radical benzoyloxy engendré par oxydation de l'anion benzoate à l'aide de persulfate d'ammonium : application aux oxydations des α et β-pinènes.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Daniel Mansuy**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions de l'anion benzoate en présence de persulfate d'ammonium sur les α et β-pinènes, catalysées par des sels de cuivre, conduisent respectivement, après saponification aux carvéols, **2** *c* et **2** *t*, et au périllol, **4**. Les résultats obtenus sont tout à fait analogues à ceux des réactions du peroxyde de benzoyle sur les mêmes substrats (8). La nouvelle méthode d'oxydation des oléfines, décrite ici, permet donc d'éviter l'emploi du peroxyde de benzoyle.

L'addition du radical benzoyloxy sur les doubles liaisons carbone-carbone s'effectue à une vitesse, soit comparable, soit très supérieure (dans le cas des oléfines trisubstituées par des groupements alkyle), à sa vitesse de décarboxylation (1). Ce radical est habituellement engendré à partir du peroxyde de benzoyle, soit par pyrolyse, soit par réduction à l'aide d'ions cuivreux [(2), (3)] (voir *fig.* 1, réaction A). Dans ce dernier cas, le radical intermédiaire obtenu par addition du radical benzoyloxy sur la double liaison, $\underline{X}^{\cdot}$ est ensuite oxydé par les ions cuivriques, avec élimination d'un hydrogène en β (réaction D, *fig.* 1) (3). On a donc globalement une oxydation à deux électrons de l'oléfine de départ.

Les inconvénients inhérents à l'emploi du peroxyde de benzoyle (coût et surtout danger lors de l'emploi de grosses quantités), nous ont fait rechercher d'autres manières de créer le radical benzoyloxy.

L'oxydation des acides carboxyliques, ou de leurs sels, par un persulfate minéral, catalysée ou non par un sel métallique, est décrite. Elle fait intervenir le radical acyloxy dérivé de l'acide de départ, comme intermédiaire (*fig.* 1, réaction B_2) (4); lorsque ce radical (ou celui qui en dérive par décarboxylation) possède un noyau aromatique en position convenable, il est capable de se cycliser par substitution aromatique homolytique intramoléculaire [(5), (6), (7)]. La comparaison des schémas réactionnels possibles de formation du radical benzoyloxy à partir du peroxyde de benzoyle d'une part, et de l'oxydation de l'anion benzoate par le persulfate d'ammonium, d'autre part (en présence d'un sel cuivreux dans les deux cas), est faite sur la figure 1 :

(A) $(PhCOO)_2 + Cu(I) \longrightarrow PhCOO^{\cdot} + Cu(II)(PhCOO^-)$

(B_1) $S_2O_8^{2-} + Cu(I) \longrightarrow SO_4^{\cdot-} + Cu(II)(SO_4^{2-})$

(B_2) $SO_4^{\cdot-} + PhCOO^- \longrightarrow PhCOO^{\cdot} + SO_4^{2-}$

(C) $PhCOO^{\cdot} +$ //\\/R $\longrightarrow PhCOO{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2R\ (\underline{X}^{\cdot})$

(D) $PhCOO{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2R \xrightarrow[+Cu(II)]{} PhCOO{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}R + H^+ + Cu(I)$

Fig. 1.

Dans une Communication précédente ([8]), nous avons décrit les réactions du peroxyde de benzoyle, en présence de sels de cuivre, sur les α et β-pinènes, **1** et **3**, qui conduisent, après saponification, respectivement aux carvéols **2** *c* et **2** *t* et au périllol, **4**, accompagnés de faibles quantités d'alcools bicycliques **5**, **6** et **7**. Nous avons constaté qu'avec ces oléfines, on pouvait assez aisément distinguer les deux modes d'action du radical benzoyloxy : addition sur la double liaison ou arrachement des hydrogènes allyliques ([8]). La présente Note décrit la réalisation d'oxydation analogues des α et β-pinènes avec le système : benzoate de potassium-persulfate d'ammonium-sels de cuivre en quantité catalytique.

Un mélange : persulfate d'ammonium-α-(ou β-) pinène-benzoate de potassium-chlorure cuivreux-benzoate cuivrique-eau-acétonitrile, avec les proportions molaires : $0{,}2\text{-}1\text{-}1\text{-}5.10^{-3}\text{-}8.10^{-3}\text{-}15\text{-}4$, est agité 24 h à 60°C.

La composition du mélange de départ a été choisie pour les raisons suivantes :

— L'eau est utilisée pour solubiliser le benzoate de potassium et le persulfate d'ammonium.

— Les proportions : persulfate-oléfine-sels de cuivre-acétonitrile ont été choisies par analogie aux proportions : peroxyde de benzoyle-oléfine sels de cuivre-acétonitrile qui avaient, dans ce cas, donné les meilleurs résultats ([8]). L'emploi de l'acétonitrile, bon solvant des sels de cuivre et du benzoate cuivrique qui facilite l'oxydation terminale (réaction D, *fig.* 1) avait d'ailleurs été préconisé par Kochi ([3]) dans le cas de l'oxydation des butènes par le peroxyde de benzoyle.

— L'excès de benzoate de potassium par rapport au persulfate a un double but : il permet d'une part de favoriser la réaction (B_2) et, d'autre part, de tamponner le milieu réactionnel. En effet, nous avons constaté que la même réaction réalisée en l'absence de benzoate de potassium conduit à un milieu aqueux très acide : la réaction principale est alors

la formation de terpinéol, **9**, qui correspond à la simple protonation du pinène de départ. L'augmentation de l'acidité du milieu s'explique par l'intervention de réactions du type

$$\text{(E)} \qquad RH + SO_4^{\cdot -} \rightarrow R^{\cdot} + H{-}SO_4^{-}$$

(RH étant un donneur d'hydrogène du milieu comme l'eau, le pinène ou l'acétonitrile). La capacité du radical anion $SO_4^{\cdot -}$ d'arracher un hydrogène mobile est postulée par Norman et coll. ([4b]).

L'étude est faite après saponification du mélange réactionnel. Les alcools formés : **2** *c*, **2** *t*, **4**, **5**, **6** et **7** ont été identifiés par comparaison à des échantillons authentiques (CPV, RMN). Les rendements (en moles par moles de persulfate de départ) ont été déterminés en CPV et RMN; ils sont indiqués sur le tableau et comparés à ceux qui avaient été obtenus lors des réactions du peroxyde de benzoyle sur l'α et le β-pinène ([8]). Dans la réaction de l'α-pinène décrite ici, il se forme, de plus, un diol, le *trans*-sobrérol, **8**, que nous avons caractérisé par son point de fusion, F 132°C et ses spectres infrarouge, RMN et de masse, en bon accord avec les données de la littérature [([9]), ([10])].

TABLEAU

Composition des mélanges obtenus lors des réactions du système $S_2O_8^{2-} + PhCOO^-$ *ou du peroxyde de benzoyle, en présence de sels de cuivre, sur les α et β-pinènes*

		Proportions molaires des produits obtenus (%)							Rendement total (%)
		2 *c*	**2** *t*	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	
α-pinène **1**	$S_2O_8^{2-} + PhCOO^-$	9	45	–	4	18	10	14	35–40
	$(PhCOO)_2$ ([8])	12	60	–	10	16	2	–	75
β-pinène **3**	$S_2O_8^{2-} + PhCOO^-$	–	–	71	23	–	6	–	25–30
	$(PhCOO)_2$ ([8])	–	–	76	5	–	19	–	65

L'étude du tableau met en évidence la très grande analogie de réactivité sur les α et β-pinènes, **1** et **3** des deux systèmes oxydants : peroxyde de benzoyle et persulfate d'ammonium + benzoate de potassium, en présence de sels de cuivre. Toutefois, dans les réactions du persulfate, les rendements totaux en produits isolés sont jusqu'ici plus faibles; on peut donner deux raisons à cela : d'une part le milieu réactionnel est hétérogène (deux phases liquides) alors que les réactions du peroxyde de benzoyle se font en milieu homogène, d'autre part, une partie des radicaux $SO_4^{\cdot -}$ peut être piégée par une réaction de type (E). La recherche des conditions opératoires, permettant d'améliorer les rendements indiqués plus haut, est en cours.

Ainsi, le « système » : $S_2O_8^{2-}$ + $PhCOO^-$ + sels de cuivre, permet l'oxydation des oléfines dans des conditions douces (milieu aqueux de pH $\simeq 7$, 60°C, réactifs simples) ; il engendre le radical benzoyloxy et évite la préparation et la manipulation du peroxyde de benzoyle. Il permet, d'une part de faire réagir le radical benzoyloxy créé *in situ*, d'autre part d'oxyder efficacement les radicaux intermédiaires formés, ce qui favorise la réaction globale recherchée. Il semble évident que cette méthode d'oxydation d'anions n'est pas limitée au cas de l'anion benzoate : son application à d'autres anions est en cours.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) M. Julia et D. Mansuy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2684.
(2) M. S. Kharasch et A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 606.
(3) J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1572.
(4a) M. J. Anderson et J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1651.
(4b) R. O. C. Norman, P. M. Storey et P. R. West, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 1087 et références citées.
(5) J. Russel et R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3379.
(6) R. H. Thomson et A. G. Wylie, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 321.
(7) P. S. Dewar, A. R. Forrester et R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, C, 1971, p. 3950.
(8) M. Julia, D. Mansuy et J. Y. Lallemand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2695.
(9) R. Lombard et G. Heywang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1210.
(10) V. S. Joshi, N. P. Damodaran et Sukh Dev, *Tetrahedron*, 1971, p. 475.

Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
associé au C. N. R. S. n° 32,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Mentzer à la synthèse de diméthyl-2.2 chromanones-4. Nouvelles données sur le mécanisme de cette réaction.* Note (*) de Mme CHRISTIANE MERCIER, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons, dans ce travail, une nouvelle méthode d'obtention des diméthyl-2.2 chromanones-4, par application de la *réaction de Mentzer* aux acides β-éthyléniques. L'isolement d'un produit intermédiaire au cours de la *condensation thermique*, nous permet de prouver définitivement le mécanisme de cette réaction.

Les diméthyl-2.2 chromanones-4 permettent d'atteindre les produits naturels renfermant le noyau diméthyl-2.2 chromène : pyrannochromones [1], pyrannocoumarines [2] et pyrannoxanthones [3].

La synthèse de ces diméthyl-2.2 chromanones peut se faire, soit par une réaction du type Friedel entre un phénol et le chlorure de l'acide diméthylacrylique en présence d'un acide de Lewis [[4], [5]], soit par la méthode de Offe [6], condensation entre un phénol et l'acide diméthylacrylique en présence d'acide fluorhydrique.

Nous avons pensé que l'application de la *réaction de Mentzer*, qui permet d'obtenir des γ-pyrones par *condensation thermique* entre un ester β-cétonique et un phénol, en remplaçant le β-cétoester par un acide α-éthylénique, constituerait une méthode élégante de synthèse des chromanones-4. En particulier, nous pouvions espérer obtenir en une seule étape, la méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanone **6**, dont la synthèse classique nécessite quatre étapes [4].

La *condensation thermique* de l'acide diméthylacrylique avec le phloroglucinol, conduit à la dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanone **1**, identique à celle obtenue par la méthode de Miyano et Matsui [5]. Rdt 20 %.

OH, HO, OH + H_3C, H_3C >C = CH — COOH (Ac. D.M.A.) —180°→ OH, O, HO, O (**1**)

L'hydroquinone, par contre, donne un mélange de mono diméthylacrylate d'hydroquinone **2** : F (cyclohexane) 122°; infrarouge : $\nu_{C=O} = 1725$ cm^{-1}; RMN (*voir* tableau), et de bis-diméthylacrylate d'hydroquinone **3**, identique au produit obtenu par action du chlorure d'acide [7]. Rdt 21 %.

OH, OH + Ac. D.M.A. —180°→ OH, OCOCH=C< (**2**) + OCOCH=C<, OCOCH=C< (**3**)

Mais on sait que ce phénol est peu réactif en *condensation thermique* [3], et cet échec n'était donc pas inattendu.

Le résorcinol conduit à un mélange d'hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanone **4**, identique à celle obtenue par une méthode déjà décrite [5], et de diméthylacrylate de résorcine **5** : $É_{10}$ 195°; infrarouge : $\nu_{C=O} = 1700\ cm^{-1}$; RMN (*voir* tableau). Rdt 12 %.

De même, le monométhylphloroglucinol donne un mélange de méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanone **6**, de méthoxy-7 hydroxy-5 diméthyl-2.2 chromanone **7**, identiques aux chromanones obtenues par une autre méthode [4], et de diméthylacrylate de monométhylphloroglucinol **8** : F (cyclohexane) 106°; $\nu_{C=O} = 1735\ cm^{-1}$; RMN (*voir* tableau). Rdt 20 %.

L'ester diméthylacrylique **8**, soumis à un traitement thermique, subit une transposition de Fries thermique, suivie d'une cyclisation avec formation des deux chromanones **6** et **7**. La cétone éthylénique intermédiaire **9** n'a pas été isolée.

Discussion des résultats. — Nous constatons, dans toutes les condensations étudiées, sauf dans le cas du phloroglucinol, la formation d'un ester diméthylacrylique. Celui-ci peut subir une transposition de Fries thermique, comme nous l'avons montré dans le cas de l'ester diméthylacrylique du monométhylphloroglucinol, et conduire à une chromanone.

Ce résultat corrobore les hypothèses émises par différents auteurs [(8), (9), (10)] sur le mécanisme de la *condensation thermique*. Cette réaction s'effectuerait en trois étapes : formation d'un ester entre le phénol et l'ester β-cétonique; transposition de Fries avec formation d'une β-dicétone; cyclisation de cette β-dicétone en γ-pyrone. Mentzer et coll. [8] ont isolé un ester correspondant à la première étape de ce mécanisme supposé,

mais ce dernier conduisait à une coumarine. Molho et Aknin ont pu mettre en évidence, d'une part la formation de la β-dicétone en partant d'un phénol aminé, d'autre part une transposition de Fries thermique sur un acétylacétate d'éthyle d'α-naphtyle obtenu par une autre méthode ([11]).

TABLEAU RMN

Référence interne : TMS; solvant : $CDCl_3$.

	CH_3	CH_2	H éthylénique	OMe	H aromatique	OH
1...	1,46 *s* (6 H)	2,70 *s* (2 H)	–	–	5,93 *s* (2 H)	9,03 *s* (1 H)
4...	1,47 *s* (6 H)	2,68 *s* (2 H)	–	–	H_6 : 6,46 *q* (J = 2) (1 H); H_8 : 6,64 *d* (J = 2) (1 H); H_5 : 7,82 *d* (J = 8) (1 H)	8,03 *s* (1 H)
6...	1,43 *s* (6 H)	2,56 *s* (2 H)	–	3,70 *s* (3 H)	6,09 *s* (2 H)	–
7...	1,47 *s* (6 H)	2,68 *s* (2 H)	–	3,82 (3 H)	5,99 *q* (J = 2) (2 H)	10,44 *s* (1 H)
2...	2,04 *d* (J = 1) (3 H); 2,29 *d* (J = 1) (3 H)	–	6,10 *q* (J = 1) (1 H)	–	7,0 *q* (J = 9) (4 H)	6,37 *s* (1 H)
3...	2,00 *d* (J = 1) (6 H); 2,23 *d* (J = 1) (6 H)	–	5,93 *q* (J = 1) (2 H)	–	7,14 *s* (4 H)	–
5...	1,93 *d* (J = 1) (3 H); 2,20 *d* (J = 1) (3 H)	–	5,92 *q* (J = 1) (1 H)	–	6,38 *q* (J = 2) (1 H); 6,66 *q* (J = 2) (1 H); 7,11 *q* (J = 2) (1 H)	–; –; –
8...	1,98 *d* (J = 1) (3 H); 2,24 *d* (J = 1) (3 H)	–	5,93 *q* (J = 1) (1 H)	3,76 *s* (3 H)	6,28 *s* (3 H)	–

En utilisant un acide α-éthylénique, nous avons pu isoler, pour la première fois, un ester thermiquement stable et susceptible de conduire à une γ-pyrone. De plus, sous la seule action de la chaleur, cet ester subit un véritable Fries thermique, suivi d'une cyclisation et conduit à une γ-pyrone. Ceci prouve, d'une part la première étape du mécanisme de la *condensation thermique*, d'autre part que toutes les réactions supposées s'effectuent bien, uniquement par voie thermique et dans l'ordre supposé par Molho et Aknin ([9]).

CONCLUSION. — Nous décrivons ici la première utilisation des acides α-éthyléniques en *condensation thermique*, ceci constitue une nouvelle méthode de synthèse des diméthyl-2.2 chromanones-4. Bien que les rendements obtenus soient moins bons que dans les méthodes classiques, cette méthode nous a paru intéressante : d'une part, dans le cas de la dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanone, l'isolement est beaucoup plus aisé; d'autre part, l'obtention de la méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanone, matière première souvent utilisée dans la synthèse de produits naturels, peut être réalisée en une seule étape. En ce qui concerne le mécanisme de la *réaction de Mentzer*, une étape importante a été mise en évidence. L'isolement de l'ester intermédiaire et sa transformation ultérieure en chromanone sous la seule action de la chaleur, prouvent définitivement le mécanisme de cette réaction.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) (*a*) C. MERCIER, C. MENTZER et D. BILLET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 945; (*b*) C. MERCIER, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 373.
(2) C. MERCIER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1422.
(3) M. GUYOT, *Thèse de Doctorat es Sciences*, Paris, 1967.
(4) S. W. GEORGE et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1585.
(5) MIYANO et MATSUI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 397.
(6) H. A. OFFE et W. BARKOW, *Chem. Ber.*, 80, 1947, p. 458.
(7) A. QUILICO, C. CARDINI et L. PANIZZI, *Gazz. Chim. Ital.*, 80, 1950, p. 325.
(8) C. MENTZER, P. VERCIER, C. BEAUDET et A. VILLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 480.
(9) D. MOLHO et J. AKNIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1654.
(10) G. NEPAULT et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 2733.
(11) LACEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 854.

Laboratoire de Chimie,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude RMN d'aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3.* Note (*) de MM. **André Dorange**, **François Tonnard** et **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

L'analyse RMN d'aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3 et des produits non substitués correspondants permet, par étude du proton H_4 et comparaison avec les calculs des termes dia et paramagnétiques du noyau aromatique, de mettre en évidence une très faible perte de coplanéïté entre les deux cycles et, par analyse des protons aromatiques, de confirmer le caractère attracteur du cycle dithiolique et de calculer sa contribution aux déplacements chimiques de ces protons.

Dans le but d'analyser les produits de chlorosulfonylation des aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3 nous avons été amenés à faire une analyse RMN des produits de départ; en effet si la littérature fournit de nombreux travaux dans cette série, aucune étude RMN systématique n'a été faite.

Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs des déplacements chimiques des différents protons des molécules considérées. Pour les protons aromatiques, les valeurs sont obtenues par analyse du spectre en approximation au premier ordre ou par calcul AB pour les systèmes AA'BB' des dérivés parasubstitués; une telle approximation est le plus souvent suffisante [3] d'autant que le cycle dithiolique apporte, comme nous le verrons, un effet de déblindage notable sur les protons aromatiques tandis que les substituants choisis ont une contribution contraire (excepté Cl pour les protons ortho). La littérature [[1], [2]] indique pour la dithiole-one ($\delta H_4 = 6{,}64$,

Tableau I

Y	X	2′	3′	4′	5′	6′	Y	H_4
H	O	7,53	?	7,45	?	7,53	–	6,76
	S	7,61	?	7,49	?	7,61	–	7,35
$CH_{3(2')}$	O	–	(*)	–	–	–	–	6,47
	S	–	(*)	–	–	–	–	7,00
$CH_{3(3')}$	O	–	(*)	–	–	–	–	6,68
	S	–	(*)	–	–	–	–	7,30
$CH_{3(4')}$	O	7,45	7,19	–	7,19	7,45	2,40	6,72
	S	7,50	7,24	–	7,24	7,50	2,41	7,34
$OCH_{3(2')}$	O	–	6,93	7,36	7,12	7,51	3,92	6,92
	S	–	6,97	7,41	7,00	7,61	3,97	7,59
$OCH_{3(3')}$	O	~7,07	–	~7,01	~7,34	~7,28	3,80	6,77
	S	~7,08	–	~7,00	~7,36	~7,31	3,85	7,35
$OCH_{3(4')}$	O	7,46	6,86	–	6,86	7,46	3,85	6,68
	S	7,57	6,91	–	6,91	7,57	3,86	7,31
$Cl_{(2')}$	O	–	(*)	–	–	–	–	6,74
	S	–	(*)	–	–	–	–	7,30
$Cl_{(4')}$	O	7,49	7,43	–	7,43	7,49	–	6,76
	S	7,57	7,46	–	7,46	7,57	–	7,32

(*) Pour ces produits, la lecture des protons aromatiques n'a pu être effectuée dans les conditions précisées.

$\delta H_5 = 8{,}40$) et pour la dithiole-thione ($\delta H_3 = 7{,}19$, $\delta H'_5 = 8{,}39$) tandis que le proton H_5 du cycle dithiolique substitué en 4 par un phényle résonne à 8,36 dans la one et à 8,39 dans la thione.

La conformation des phényl-4 et phényl-5 dithiole-ones et thiones a déjà été discutée; Brown et coll. ([2]) admettent que la perte de planéité est de l'ordre de 45° dans les deux cas. Les résultats RMN et les modèles moléculaires (Dreiding) montrent cependant de façon claire que les dérivés substitués en 5 sont moins déformés que ceux substitués en 4. Pour avoir une notion convenable de l'angle de déformation α dans les phényl-5 dithiole-ones et thiones, nous avons calculé les termes dia et paramagnétiques de la contribution du cycle aromatique, au déplacement chimique de H_4, pour $\alpha = 0$, 15, 30 et 45°.

La contribution de l'effet de cycle ou d'anisotropie σ_p a été estimé d'une part à l'aide des tables de Johnson et Bovey ([4]) et d'autre part à l'aide des valeurs plus récentes de Haigh et Mallion ([10]). Le terme diamagnétique σ_d (établi pour X = O) a été calculé en utilisant une formule établie par Tonnard et coll. ([5]) qui tient compte de la répartition électronique sur le proton considéré et sur l'atome de carbone auquel il est lié; les indices qui caractérisent la répartition électronique ont été calculés par la méthode CNDO/2 ([6]). Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Tableau II

		D'après ([4])		D'après ([10])	
α	σ_d	σ_p	$\sum \sigma$	σ_p	$\sum \sigma$
0.......	+ 0,10	— 0,50	— 0,40	— 0,24	— 0,14
15.......	+ 0,12	— 0,46	— 0,34	— 0,19	— 0,07
30.......	+ 0,15	— 0,34	— 0,19	— 0,10	+ 0,05
45.......	+ 0,16	— 0,20	— 0,04	— 0,06	+ 0,10

Expérimentalement la contribution du cycle est — 0,13 pour X = O et — 0,16 pour X = S; il apparaît donc raisonnable d'admettre que les deux cycles sont proches de la coplanéité, la méthode la plus défavorable ([4]) ne conduisant qu'à une déformation voisine de 30°.

Ce résultat semble confirmé si l'on considère l'effet apporté par une substitution ortho sur le noyau aromatique et par les valeurs des incréments i de contribution du cycle dithiolique aux déplacements chimiques des protons aromatiques.

La substitution en ortho par un méthyle provoque un blindage important de H_4 qui se trouve ainsi dans la zone diamagnétique de l'aromatique (α supérieur à 50 ou 60°). Par contre lorsque la position ortho est occupé par Cl ou OCH_3 l'encombrement spatial est sensiblement plus faible et α semble être du même ordre que dans les composés non substitués (en première approximation car l'effet de cycle est modifié par la contribution du substituant). Un phénomène différent est d'ailleurs observé avec OCH_3 qui se caractérise par un déblindage anormal des protons OCH_3 et H_4; il semble être du à une interaction entre H_4 et l'oxygène du méthoxyle comme le montre l'effet DMSO (tableau III).

TABLEAU III

Valeurs de $\Delta = \delta_{DMSO}\text{-}\delta_{CDCl_3}$

Y.	$CH_3O_{(2')}$	$CH_3O_{(3')}$	$CH_3O_{(4')}$
X = S.	+0,21	+0,41	+0,44
X = O.	+0,29	+0,51	+0,46

Enfin, nous avons déterminé les incréments *i* de contribution des cycles dithioliques aux déplacements chimiques des protons aromatiques. Dans la mesure où l'additivité des contributions des différents substituants est respectée, le déplacement chimique d'un proton aromatique peut être décrit par $\delta = 7{,}27 + \sum i$; $\sum i$ étant la somme des différents incréments qui dépendent de la position du substituant (*o*, *m*, *p*) et qui peuvent être de signe (—) lorsque ce groupe protège ou (+) dans le cas contraire [(3), (7)]. Nos résultats (tableau IV) sont en bon accord avec ce que l'on sait du caractère attracteur de ces cycles, d'ailleurs plus prononcé pour la thione.

TABLEAU IV

	i_0	i_m	i_p
Dithiole one.	+0,30 ± 0,05	+0,10 ± 0,05	+0,18 ± 0,01
Dithiole thione.	+0,38 ± 0,05	+0,12 ± 0,05	+0,23 ± 0,03

La synthèse de ces produits a été faite selon (8) et (9) et les spectres RMN (lectures en 10^{-6} par rapport au TMS, à partir de solutions chloroformiques) sont réalisés à 60 MHz sur appareil « JEOL-JNM-C 60 HL ».

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) P. S. LANDIS, *J. Chem. and Eng.*, 11, 1966, p. 412.
(2) R. F. C. BROWN, I. D. RAE et S. STERNHELL, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1211.
(3) M. ZANGER, *Org. Magn. Res.*, 4, 1972, p. 1.
(4) C. E. JOHNSON et F. A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.

(5) F. Tonnard, S. Odiot et M. L. Martin, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3154.
(6) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129.
(7) P. Diehl, *Helv. Chem. Acta*, 44, 1961, p. 829.
(8) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398.
(9) C. Trebaul et J. Teste, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2456.
(10) C. W. Haigh et R. B. Mallion, *Org. Magn. Res.*, 4, 1972, p. 203.

A. D. :
Laboratoire de Synthèse organique CR_2,
U. E. R. Scientifique,
Université de Bretagne occidentale,
avenue Le Gorgeu,
29200 *Brest;*

F. T. :
Département de Physique cristalline
et de Chimie structurale,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu;*

F. V. :
Service des Recherches,
École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Intérêt des composés de coordination du trifluorure de bore pour la séparation des isotopes de l'oxygène et du soufre.* Note (*) de Mme **Monique Fouassier** et Mlle **Marie-Thérèse Forel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les constantes d'équilibres d'échanges isotopiques des isotopes stables de l'oxygène et du soufre ont été calculées à partir des spectres de vibration des composés de coordination du trifluorure de bore.

Les isotopes stables présentent un intérêt croissant dans des domaines très variés, aussi de nombreux auteurs recherchent-ils des méthodes physicochimiques rapides de séparation. Pour isoler le bore 10 du bore 11, par exemple, on utilise souvent les composés de coordination du trifluorure de bore avec les bases de Lewis [(1) à (15)]. L'équilibre ci-dessous permet en effet l'enrichissement isotopique.

$$\underset{\text{gaz}}{^{10}BF_3} + \underset{\text{liquide}}{L{-}^{11}BF_3} \rightleftharpoons \underset{\text{gaz}}{^{11}BF_3} + \underset{\text{liquide}}{L{-}^{10}BF_3}.$$

On peut alors se demander si un tel équilibre mettant en jeu des bases oxygénées ou soufrées permettrait l'enrichissement en oxygène 18 et 17 ou en soufre 33 et 34.

Urey a montré (16) que les constantes d'équilibre d'échange isotopique ne dépendent que des fréquences de vibration et de la température. Si $a\,A_1 + b\,B_2 \rightleftharpoons a\,A_2 + b\,B_1$,

$$K_{T^0} = \left(\frac{QA_2}{QA_1}\right)^a \Big/ \left(\frac{QB_2}{QB_1}\right)^b,$$

expression dans laquelle

$$Q = \frac{1}{\sigma}\prod_i u_i \frac{e^{-\frac{u_i}{2}}}{1 - e^{-u_i}},$$

σ est le nombre de symétrie; $u_i = hcw_i/k\,T$, w_i est le nombre d'ondes en cm^{-1} de la vibration i.

Si l'on connaît toutes les fréquences de vibration des quatre molécules intervenant dans la réaction, il est donc possible de calculer les constantes d'équilibre en fonction de la température.

Plusieurs composés de coordination du trifluorure de bore marqués au bore 10 ou au bore 11 [(17) à (21)] ont été étudiés au laboratoire par spectrométrie de vibration. Ceux de l'éther $(CH_3)_2O$ (18) et du sulfure $(CH_3)_2S$ (17) sont partiellement dissociés à l'état gazeux et suffisamment stables. Ils conduisent aux équilibres indiqués sur le tableau.

Leurs champs de forces de valence (22) et ceux des bases libres correspondantes (27) ont en outre été évalués avec une bonne précision en utilisant, suivant les possibilités, les effets isotopiques du deutérium,

TABLEAU

Constantes d'équilibre d'échanges isotopiques :

(I) $(CH_3)_2S—^{11}BF_3 + ^{10}BF_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2S—^{10}BF_3 + ^{11}BF_3$,
(II) $(CH_3)_2O—^{11}BF_3 + ^{10}BF_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2O—^{10}BF_3 + ^{11}BF_3$,
(III) $(CH_3)_2\,^{16}O—BF_3 + (CH_3)_2\,^{18}O \rightleftharpoons (CH_3)_2\,^{18}O—BF_3 + (CH_3)_2\,^{16}O$,
(IV) $(CH_3)_2\,^{16}O—BF_3 + (CH_3)_2\,^{17}O \rightleftharpoons (CH_3)_2\,^{17}O—BF_3 + (CH_3)_2\,^{16}O$,
(V) $(CH_3)_2\,^{32}S—BF_3 + (CH_3)_2\,^{34}S \rightleftharpoons (CH_3)_2\,^{34}S—BF_3 + (CH_3)_2\,^{32}S$,
(VI) $(CH_3)_2\,^{32}S—BF_3 + (CH_3)_2\,^{33}S \rightleftharpoons (CH_3)_2\,^{33}S—BF_3 + (CH_3)_2\,^{32}S$.

	(I)		(II)					
T° (K)	calc.	mes. (10)	calc.	mes. [(8) à (11)]	(III) calc.	(IV) calc.	(V) calc.	(VI) calc.
250.....	1,048	1,056	1,041	1,041	1,039	1,019	1,0085	1,0043
273.....	1,044	1,041	1,035	1,034	1,034	1,016	1,0072	1,0037
298.....	1,040	1,031	1,030	1,029	1,029	1,014	1,0061	1,0031
325.....	1,037	–	1,026	1,024	1,025	1,012	1,0052	1,0026
350.....	1,034	–	1,023	–	1,022	1,010	1,0045	1,0023
400.....	1,029	–	1,018	–	1,017	1,008	1,0035	1,0018

(I) K ($^{10}B—^{11}B$), $(CH_3)_2S—BF_3$. (II) K ($^{10}B—^{11}B$), $(CH_3)_2O—BF_3$.
(III) K ($^{16}O—^{18}O$), $(CH_3)_2O—BF_3$. (IV) K ($^{16}O—^{17}O$), $(CH_3)_2O—BF_3$.
(V) K ($^{32}S—^{34}S$), $(CH_3)_2S—BF_3$. (VI) K ($^{32}S—^{33}S$), $(CH_3)_2S—BF_3$.

du bore 10 ou de l'oxygène 18. Ceci nous a permis de déterminer les fréquences des dérivés inconnus $(CH_3)_2\,^{18}O—^{11}BF_3$, $(CH_3)_2\,^{17}O—^{11}BF_3$ et $(CH_3)_2\,^{34}S—^{11}BF_3$ et $(CH_3)_2\,^{33}S—^{11}BF_3$. Les constantes d'équilibre d'échange isotopique du bore, de l'oxygène et du soufre ont alors pu être calculées. Leurs valeurs en fonction de la température sont données dans le tableau. Pour la séparation du bore 10, dont les constantes d'équilibre expérimentales sont connues [(8), (10), (11)] l'accord est très satisfaisant ; on peut alors penser qu'il en est de même pour les autres équilibres.

Les séparations de l'oxygène 18 et 17 ainsi que celles du soufre 33 et 24 peuvent donc être envisagées par cette méthode.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) R. M. HEALY et A. A. PALKO, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 211.
(2) A. A. PALKO, R. M. HEALY et L. LANDAU, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 214.
(3) A. A. PALKO, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1187.
(4) A. A. PALKO et J. S. DRURY, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 779.
(5) A. A. PALKO et J. S. DRURY, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 278.
(6) G. M. BEGUN et A. A. PALKO, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2112.
(7) G. M. BEGUN, W. H. FLETCHER et A. A. PALKO, *Spectroehim. Acta*, 18, 1962, p. 655.
(8) A. A. PALKO, G. M. BEGUN et L. LANDAU, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 552.
(9) G. M. BEGUN, W. H. FLETCHER et A. A. PALKO, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 665.
(10) G. M. BEGUN et A. A. PALKO, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 967.
(11) A. A. PALKO et J. S. DRURY, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 2297.
(12) R. NAKANE, T. WATANABE et T. OYAMA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 37, 1964, p. 381.
(13) R. NAKANE, O. KURIHARA et A. NATSU-BORI, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2876.
(14) R. NAKANE et T. OYAMA, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1146.
(15) A. A. PALKO, *Industrial and engineering Chemistry*, 51, 1959, p. 121.

([16]) H. C. UREY et D. RITTENBERG, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 137; H. C. UREY, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 562.
([17]) J. LE CALVÉ et J. LASCOMBE, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 737.
([18]) J. LE CALVÉ, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1987.
([19]) M. T. FOREL, M. FOUASSIER et M. TRANQUILLE, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1761.
([20]) M. T. FOREL, M. TRANQUILLE et M. FOUASSIER, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1777.
([21]) M. T. FOREL, S. VOLF et M. FOUASSIER, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 13.
([22]) P. LABARBE et M. T. FOREL, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 180.
([23]) P. LABARBE et M. T. FOREL (à paraître).

Université Bordeaux I,
Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge,
Chimie Physique B,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Couches monomoléculaires obtenues par étalement ou par compression.* Note de Mmes **Yolande Hendrikx** et **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Georges Champetier.

On compare les pressions superficielles de couches d'acide stéarique et de lécithine naturelle, extraite du jaune d'œuf, formées de plusieurs manières : étalement suivi de compression ou étalements successifs sur une surface donnée. L'effet de la dimension de la surface est étudié.

La loi de variation de la pression superficielle d'une couche en fonction de sa densité peut être obtenue de deux manières : par compression d'une quantité de matière étalée [technique I de Langmuir ([1])] ou en augmentant progressivement cette quantité en étalant successivement le corps étudié sur une surface donnée (technique II).

Nous avons voulu nous assurer que la technique I conduit à des résultats comparables à ceux obtenus à l'aide de la technique II pour des surfaces de faibles dimensions : 10 et 61 cm^2, soit approximativement 4 à 20 fois inférieures à la surface d'étalement d'une cuve du type Langmuir.

Nous rendons compte des résultats obtenus pour des films étalés d'acide stéarique, films solides, et de lécithine naturelle, films liquides. Le cholestérol est également étudié.

Les résultats obtenus pour l'acide stéarique sont représentés dans la figure 1.

L'acide stéarique, p. p. a. « Merck », est étalé à partir d'une solution dans le cyclohexane sur un support HCl 10^{-2} M. La courbe 1 est obtenue par la technique I, l'aire d'étalement initiale est égale à 209,5 cm^2; la vitesse de compression continue est de l'ordre de 0,820 cm/mn.

La courbe 2 représente les résultats obtenus par la technique I également mais la compression de la couche étalée est discontinue. La courbe 3 est établie à l'aide de la technique II et une surface de 61 cm^2.

Les résultats obtenus pour la lécithine naturelle sont représentés dans la figure 2. La lécithine est étalée à partir d'une solution dans le cyclohexane sur un support tampon phosphate (KH_2PO_4-NaOH; force ionique, 0,1 M; pH 7), utilisé lors de nos études antérieures ([2]).

La courbe 1 correspond à la technique I. A titre de comparaison, nous avons porté les valeurs obtenues par de Bernard ([3]).

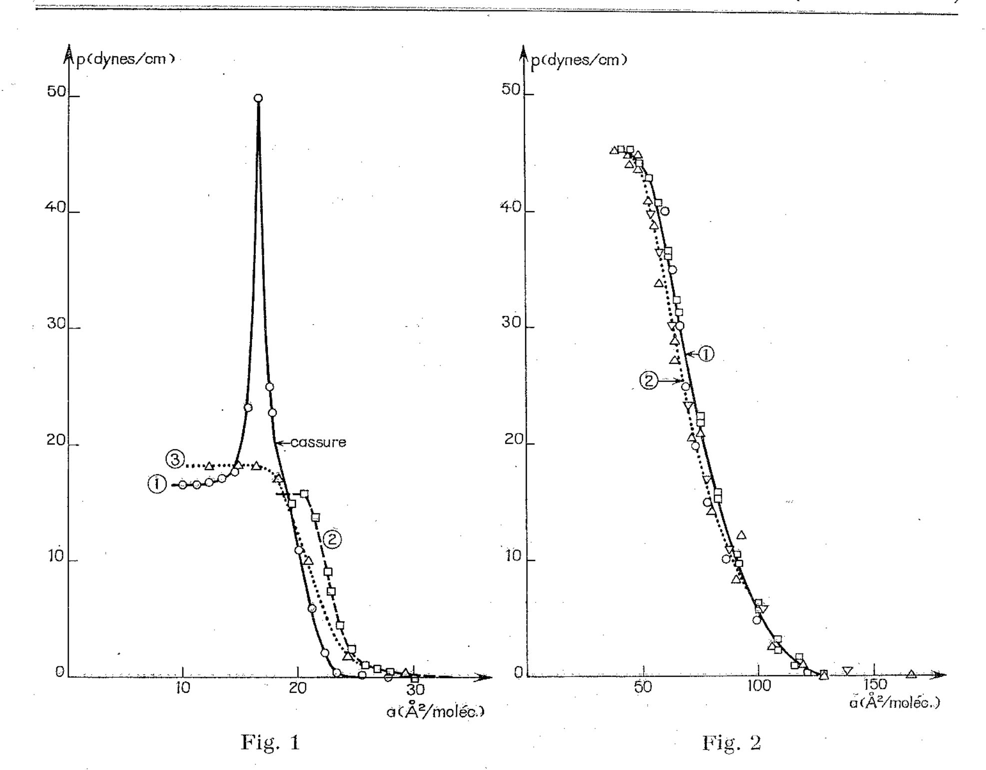


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Pressions superficielles de l'acide stéarique, p, en fonction de l'aire moléculaire, a.

(1) Technique I, compression continue, surface d'étalement initiale : 209,5 cm².
(2) Technique I, compression discontinue, surface d'étalement initiale : 209,5 cm².
(3) Technique II, surface d'étalement : 61 cm².

Fig. 2. — Pressions superficielles de la lécithine naturelle, p, en fonction de l'aire moléculaire, a.

(1) Technique I, surface d'étalement initiale : 209,5 cm². (○) résultats obtenus par de Bernard.
(2) Technique II, △, surface d'étalement : 10 cm²; ▽, surface d'étalement : 61 cm².

La courbe 2 rend compte des résultats obtenus par la technique II pour des surfaces égales respectivement à 10 et 61 cm². Nous avons calculé la surface réelle d'étalement compte tenu de la partie courbe du ménisque.

Les résultats obtenus par la technique I pour l'acide stéarique sont analogues à ceux de Sims et Zografi [4]. La pression maximale est de l'ordre de 50 dynes.cm^{-1}. Lorsqu'on procède par la technique II (courbe 3), la pression maximale qui correspond à la valeur d'affaissement à l'équilibre est de l'ordre de 18 dynes.cm^{-1}, soit approximativement la valeur de la cassure sur l'isotherme de compression (courbe 1) qui peut être interprétée comme un changement d'état d'ordre supérieur.

Les valeurs obtenues par la technique II pour la lécithine (courbe 2) et des surfaces de 10 et 61 cm² se confondent pratiquement et sont très

voisines de l'isotherme de compression (courbe 1). La pression maximale est dans les trois cas de l'ordre de 44 à 45 dynes.cm^{-1}. Nous avons obtenu la même valeur pour la pression d'étalement d'un cristal de lécithine sur les différentes surfaces utilisées à condition de permettre l'établissement d'un état d'équilibre entre la couche et le cristal.

Le comportement des couches d'acide stéarique et de lécithine formées et étudiées par les techniques I ou II semble être analogue, dans la mesure où pour chaque densité superficielle on enregistre la pression en fonction du temps, jusqu'à l'établissement d'un état stable.

La différence entre les couches solides et les couches fluides apparaît dans la valeur de la pression d'affaissement. Pour les couches solides, cette pression est beaucoup plus élevée que la pression d'étalement d'un cristal. Pour les couches fluides ces pressions sont égales.

La nature chimique de la couche n'est pas responsable de la différence entre ces pressions. Un acide gras de la même série que l'acide stéarique, l'acide laurique qui forme des couches monomoléculaires fluides se comporte comme la lécithine ([5]).

Il n'est donc pas possible de se donner *a priori* une seule technique d'étude des couches monomoléculaires étalées ainsi que l'illustre l'exemple des couches d'acide stéarique comprimées rapidement.

Les couches de cholestérol solides se comporteraient comme les couches de lécithine. En effet, il n'apparaît pas de changement d'état par la technique I continue. Il faut néanmoins noter que dans ce cas la pression d'affaissement, de l'ordre de 43 dynes.cm^{-1}, est plus élevée que celle obtenue par la technique I discontinue ou la technique II. Dans ces deux derniers cas la pression d'affaissement est de l'ordre de 38 dynes.cm^{-1}.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover Publications Inc., New York, chap. 2, 1968.

([2]) Y. Hendrikx et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 9, 1970, p. 1620.

([3]) L. de Bernard, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, n° 1, 1958, p. 161.

([4]) B. Sims et G. Zografi, *J. Colloïd Interface Sci.*, 41, n° 1, 1972, p. 35.

([5]) L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 52, n° 1, 1955, p. 80.

Laboratoire
de Physicochimie des Surfaces
et des Membranes,
U. E. R. Biomédicale 81,
Université René Descartes,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Énergies conformationnelles des modèles des polyphénylèneoxydes.* Note (*) de Mme **Françoise Lauprêtre** et M. **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des énergies conformationnelles des dimères de polyphénylèneoxydes mono et disubstitués par des groupements méthyle et phényle montre que les polymères correspondants doivent avoir un comportement analogue à celui d'une chaîne à rotation interne libre. En outre, les conformations les plus stables de ces molécules se répartissent suivant deux séries selon la nature des groupements participant aux interactions de plus grandes énergies.

Principe du calcul. — Les modèles étudiés ont pour formule :

$$[R_1, R_2] = [-H, -CH_3, -C_6H_5]$$

Une molécule est définie par deux paramètres :

— L'angle Φ qui caractérise la position de l'hydrogène terminal H_T sur le cône de valence O_1O_2, l'origine correspondant à la position de la droite O_2H_T dans le plan du premier cycle.

— L'angle Ψ de torsion du second cycle autour de l'axe O_2H_T. Ψ est nul lorsqu'une rotation de Φ autour de l'axe O_1O_2 rend les deux cycles coplanaires.

— Dans le cas où R_1 est un cycle benzénique, il intervient en outre l'angle B que font entre eux deux cycles adjacents.

L'énergie d'un modèle dans une conformation donnée résulte des interactions suivantes :

1. Des interactions de Van der Waals entre atomes non liés et séparés par la distance R, qui sont représentées par la fonction potentiel :

$$E\,(R)_{\text{kcal/paire d'atomes}} = A \exp(-BR) - CR^{-D}.$$

Les valeurs des coefficients A, B, C, D retenues sont celles que différents auteurs [(1) à (4)] ont utilisées.

2. Des interactions électroniques entre l'atome d'oxygène O_2, et chaque atome de carbone aromatique adjacent, évaluées par l'expression (5) :

$$E_{\text{kcal}} = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 2\Phi) + \frac{V_0}{2}(1 - \cos 2\Psi),$$

V_0 est la hauteur de la barrière de potentiel, supposée égale à celle du phénol, soit 3,4 kcal.

3. Des interactions dipolaires entre les moments $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ portés par les atomes O_1 et O_2, dont l'énergie est donnée par la relation

$$E_{\text{kcal}} = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2}{a^3} - \frac{3}{a^5}(\vec{\mu}_1 . \vec{a})(\vec{\mu}_2 . \vec{a})\right],$$

$\vec{a}$ est le vecteur séparant les dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$. $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ ont été choisis égaux en vecteurs au moment dipolaire de l'éther dibenzylique, soit 1,14 D. ε est la constante diélectrique au voisinage des charges. La valeur de 3 a été adoptée pour ce paramètre.

4. L'effet de conjugaison dans deux cycles benzéniques adjacents, décrit par une énergie de résonance de la forme

$$E_{\text{kcal}} = W_R \cos^2 B,$$

où W_R est l'énergie de résonance du diphényle soit — 6,2 kcal.

Les longueurs des liaisons et les angles de valence utilisés pour le calcul des distances interatomiques sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU I

	$C_{\text{Benzène 1}}—C_{\text{Benzène 1}}$	= 1,40 Å
	$C_{\text{Benzène 1}}—C_{\text{Benzène 2}}$	= 1,49 Å
	$C_{\text{Benzène}}—H$	= 1,04 Å
	$C_{\text{Benzène}}—CH_3$	= 1,72 Å
	$C_{\text{Benzène}}—O$	= 1,36 Å
	O—H	= 0,98 Å
Angle	$C_{\text{Benzène 1}}—C_{\text{Benzène 1}}—C_{\text{Benzène 1}}$	= 120°
»	$C_{\text{Benzène}}—O—C_{\text{Benzène}}$	= 120° $[R_1, R_2] = [—H, —CH_3]$
		= 127° $[R_1] = [—C_6H_5]$ (9)
»	$C_{\text{Benzène}}$ O—H	= 115°

RÉSULTATS. — Dans le tableau II sont rassemblées les valeurs des angles Φ, Ψ et B définissant les conformations les plus probables des modèles étudiés, ainsi que les énergies de ces conformations.

Les conformations les plus stables du dimère de la molécule de phénol coïncident avec celles qui ont été mises en évidence à partir de la structure cristalline du polyphénylèneoxyde ([6]), ou calculées à l'aide de la théorie EH-MO ([7]).

La symétrie de ce modèle confère au polymère correspondant les mêmes caractéristiques que celles des chaînes à libre rotation interne. Ce résultat s'étend à chacune des molécules étudiées et est confirmé par des mesures de dimensions non perturbées ([8]).

Il faut remarquer que les différentes conformations obtenues appartiennent à deux séries : Si dans les groupements interagissant de façon importante, interviennent des atomes de carbone ou d'hydrogène aroma-

TABLEAU II

	$0° \leq B \leq 90°$	$0° \leq \Phi \leq 180°$	$0° \leq \Psi \leq 180°$	E (kcal/mole)
$R_1 = R_2 = H$	–	40	140	9,7
		140	40	9,7
$R_1 = R_2 = CH_3$	–	0	90	9,3
		180	90	9,3
$R_1 = R_2 = C_6H_5$	50-60	30	135	—10,2
		150	45	—10,2
		$0° \leq \Phi \leq 360°$	$0° \leq \Phi \leq 360°$	
$R_1 = H$, $R_2 = CH_3$	–	40	320	9,2
		140	40	9,3
		220	320	9,3
		320	40	9,2
$R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$	50-60	25	130	— 2.0
		145	35	0,0
		210	130	— 1,8
		330	35	— 0,2
		25	310	— 0,3
		220	320	— 0,2
$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$	50-60	0	280	— 0,8
		180	280	— 0,6
		220	140	— 3,4
		40	140	— 3,0

tiques, la conformation adoptée est l'une de celles qui ont été calculées pour le dimère de la molécule de phénol. Au contraire, si l'équilibre est déterminé par l'interaction de deux groupes méthyle, la conformation résultante est une des conformations du dimère du 2.6-diméthylphénol.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) E. A. MASON et M. M. KREEVOY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5808.
(2) A. M. LIQUORI, *Quat. Rev. Biophys.*, 2, 1969, p. 65.
(3) J. L. DECOEN, G. ELEFANTE, A. M. LIQUORI et A. DAMIANI, *Nature*, 216, 1967, p. 910.
(4) B. VALEUR, *Thèse de 3e cycle.*
(5) H. FOREST et B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 1736.
(6) J. BOON et E. P. MAGRE, *Die Makromol. Chem.*, 126, 1969, p. 130.
(7) V. GALASSO, G. DE ALTI et A. BIGOTTO, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 6151.
(8) P. J. AKERS, G. ALLEN et M. J. BETHELL, *Polymer*, 9, 1968, p. 575.
(9) J. BOON et E. P. MAGRE, *Die Makromol. Chem.*, 136, 1970, p. 267.

Laboratoire de Physicochimie structurale
et macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Extension de cycle en série pyrrolique : oxydation électrochimique de deux tétraaryl-2.3.4.5 pyrroles dans le nitrométhane.* Note (*) de MM. **Michel Libert** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation électrochimique du tétra (parachlorophényl)-2.3.4.5 pyrrole et du tétrabiphénylyle-2.3.4.5 pyrrole dans le nitrométhane nous a permis d'isoler plusieurs composés nouveaux et en particulier la tétra (parachlorophényl)-2.3.4.6 pyridine et la tétrabiphénylyle-2.3.4.6 pyridine.

Cette étude vient compléter nos travaux sur l'oxydation électrochimique des tétraaryl-2.3.4.5 pyrroles en milieu organique. Elle porte sur le tétrabiphénylyle-2.3.4.5 pyrrole (TBPP) et le tétra (parachlorophényl)-2.3.4.5 (TCPP) que nous avons préparé pour la première fois. Les résultats obtenus, avec en particulier, le passage au cycle pyridinique, sont tout à fait en accord avec ceux que nous avions observés précédemment [(1), (2), (3)].

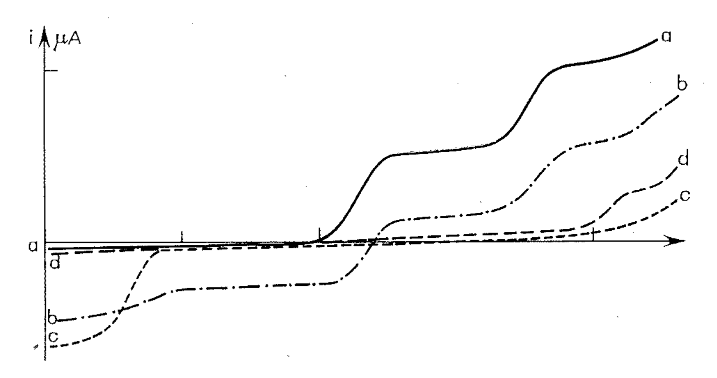


Fig. 1

(*a*) Courbe intensité potentiel d'une solution 10^{-3} M TCPP.
(*b*) Après oxydation à 1,5 V, Q = 1 F/Mole TCPP.
(*c*) Id., Q = 1,7 F/Mole.
(*d*) Après agitation avec Na_2CO_3.

TBPP et TCPP ont été préparés par réduction duplicative des benzoïnes parasubstituées correspondantes selon la méthode mise au point par Davidson (4) et déjà appliquée à TBPP (5).

1. Étude voltampérométrique. — En solution dans le nitrométhane en présence de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, TCPP présente, sur microélectrode de platine tournante, deux vagues d'oxydation monoélectroniques de hauteurs égales et dont les potentiels de demi-vague

sont respectivement 1,32 et 1,82 V/Ag-AgCl (*fig.* 1 *a*). Ces valeurs très anodiques, traduisent l'influence des substituants chloro (3). Pour TBPP, très peu soluble, nous n'avons pu mesurer que le potentiel de la première vague : $E_{1/2} = 1,11$ V/Ag-AgCl.

Les transformées logarithmiques des deux vagues de TCPP sont des droites, de pentes 60 et 72 mV par unité de logarithmique. Ces vagues ne sont pas modifiées par l'action de $HClO_4$.

2. Oxydations a potentiel contrôlé sur le palier de la première vague. — Au cours d'une telle oxydation on constate l'apparition d'une coloration bleue intense et d'une vague de réduction (*fig.* 1 *b*).

La coloration bleue et la vague de réduction sont dues à la formation du radical cation $TCPP^{\cdot+}$ de TCPP, dont la stabilité est d'ailleurs un peu surprenante (3).

La dismutation de ce radical cation, redonnant TCPP et le dication $TCPP^{2+}$, bien qu'assez lente, permet d'observer la disparition des deux vagues d'oxydation lors de l'oxydation au même potentiel, après passage d'environ 1,7 F/Mole (*fig.* 1 *c*). Il apparaît simultanément une nouvelle vague de réduction, vers 0,3 V, et qui est due à la réduction des protons.

L'agitation, en fin d'oxydation, de la solution avec du carbonate de sodium, entraîne la disparition de cette vague et l'apparition d'une nouvelle vague d'oxydation à 2,1 V.

Cette vague a pu être attribuée au dérivé hydroxylé en 2 de TCPP (A).

Signalons enfin que si l'oxydation est réalisée à une température plus élevée (90°C) il suffit de 1,1 F/Mole de TCPP pour faire disparaître les deux vagues d'oxydation. Ce résultat a déjà été observé [(1), (2), (3)].

Si l'oxydation est réalisée directement en présence de Na_2CO_3 la vague de réduction du radical cation n'apparaît pas. De plus la coulométrie fait apparaître une consommation d'électricité d'environ 2,5 F/Mole et une diminution de l'importance de la vague à 2,1 V en fin d'oxydation.

3. Oxydations préparatives. — Ces oxydations sont réalisées dans les mêmes conditions que ci-avant mais portent sur des quantités plus importantes de pyrrole :

— à température ordinaire :

Ces oxydations n'ont pu être réalisées que sur TCPP, la trop faible solubilité de TBPP ne permettant pas le passage d'une intensité suffisante.

On obtient un perchlorate organique (D) dont l'hydrolyse par une suspension de carbonate de sodium dans l'acétonitrile libère l'alcool A. Le rendement est voisin de 100 %.

Si on oxyde en présence de Na_2CO_3 on n'obtient que 45 % de A (plus environ 50 % d'un produit non identifié).

— à haute température (90 à 100°C) :

Dans les deux cas on obtient 45 % de la tétraaryl-2.3.4.5 pyridine (B ou C). Pour TCPP on obtient en outre 12 % de l'alcool A (on opère toujours en présence de carbonate).

A : $Ar = pClC_6H_4$
B : " "
C : $Ar = pC_6H_5-C_6H_4$

A B, C

4. Interprétation des résultats expérimentaux. — Les deux vagues d'oxydation correspondent respectivement à la formation du radical cation $TCPP^{\cdot+}$ et du dication $TCPP^{2+}$.

$\xrightarrow{-e}$ $\xrightarrow{-e}$

Lors de l'oxydation sur le palier de la première vague le radical cation $TCPP^{\cdot+}$ se dismute :

$$2\,TCPP^{\cdot+} \rightarrow TCPP + TCPP^{2+}.$$

Les résultats des oxydations préparatives s'expliquent par la réaction ultérieure de $TCPP^{2+}$, variable selon les conditions. Les mécanismes ont déjà été décrits ([1]). Rappelons simplement que :

— à basse température :

$\xrightarrow[-H^+]{H_2O}$ D ClO_4^- $\underset{HClO_4}{\overset{Na_2CO_3}{\rightleftharpoons}}$ A

— à haute température :

$\xrightarrow{CH_3NO_2}$

$Ar = pCl-C_6H_4$: B

$Ar = pC_6H_5-C_6H_4$: C

Conclusion. — Les résultats que nous venons de présenter confirment ceux que nous avions précédemment obtenus. En particulier, ils nous permettent de généraliser la réaction d'extension de cycle par l'intermédiaire du solvant que nous avons mise en évidence.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) M. Libert et C. Caulet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1947.
(2) M. Libert, C. Caullet et J. Huguet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3639.
(3) M. Libert, C. Caullet et G. Barbey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, 1ere partie, p. 536.
(4) D. Davidson, *J. Org. Chim.*, 3, 1939, p. 361.
(5) K. Schilffarth et H. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3124.

Groupe de Recherches
de Chimie analytique de l'I. S. H. N.,
Laboratoire de Chimie analytique
de l'I. N. S. C. I. R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Métathèse entre le cyclooctadiène-1.5 et l'octène-4; obtention de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques.* Note (*) de M. **Christian Pinazzi** et Mlle **Danièle Reyx** [1], présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de diènes-1.5 et de triènes-1.5.9 a été réalisée par l'utilisation de méthodes laborieuses présentant de nombreuses étapes, ce qui affecte les rendements finals [2]. La réaction de métathèse entre le cyclooctadiène-1.5 et un alcène autorise leur réalisation rapide. Avec l'octène-4 nous avons obtenu par cette méthode, le dodécadiène-4.8 et l'hexadécatriène-4.8.12 modèles des 1.4-polybutadiènes, avec de bons rendements.

La réaction de métathèse est une réaction catalytique de trans-alkylidénation [3]. Les catalyseurs résultent de la combinaison de sels de métaux de transition (halogénures de tungstène ou de molybdène) avec des composés organométalliques (alkylchloroaluminium, alkylétain, etc.) associés quelquefois à des alcools.

$$\begin{matrix} R_1\!-\!CH\!=\!CH\!-\!R_2 \\ + \\ R_1\!-\!CH\!=\!CH\!-\!R_2 \end{matrix} \quad \underset{}{\overset{\text{catalyse}}{\rightleftarrows}} \quad \begin{matrix} R_1 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ R_1 \end{matrix} \; + \; \begin{matrix} R_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ R_2 \end{matrix}$$

Cette réaction autorise l'obtention d'alcènes symétriques à partir d'alcènes dissymétriques et réciproquement [3]; de diènes, triènes et polyènes supérieurs à partir de mélanges alcène/cycloalcène [4] et de polymères à partir de cycloalcènes ou cycloalcadiènes [5]. Appliquée aux mélanges octène-4 (I) cyclooctadiène-1.5 (II) (*fig.*), elle peut conduire aux dodécadiène-4.8 (III) et hexadécatriène-4.8.12 (IV) par métathèse entre les doubles liaisons du cyclooctadiène et celles de l'octène-4 (équation 1); à des polymères macrocycliques par métathèse entre les doubles liaisons de plusieurs molécules de cyclooctadiène [6] (équation 2); et à des polyènes linéaires supérieurs par métathèse entre les doubles liaisons d'un composé alcénique ouvert et celle du cyclooctadiène ou d'un polymère macrocyclique (équation 3). Notre but étant de réaliser les diènes et triènes, nous cherchons à favoriser l'évolution selon la première équation et à empêcher dans la mesure du possible, les deux autres.

Le système catalytique utilisé est $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ [3] avec le benzène comme solvant. Il convient de signaler que des produits de réactions d'alkylation du solvant ont été décelés en faible proportion. En opérant en présence d'excès d'octène-4, les formations de polymères

macrocycliques et de polyènes linéaires à plus de trois doubles liaisons ont été presque totalement empêchées. Par ailleurs, le rendement en dodécadiène-4.8 (III) augmente simultanément avec la proportion d'octène-4 au détriment de celui en hexadécatriène-4.8.12 (IV). Une étude systématique de cette réaction ayant pour but de définir les conditions de plus grande spécificité de formation de (III) par rapport à (IV) et de (IV) par rapport à (III), est en cours [7]. Nous avons, par exemple, un rendement en dodécadiène-4.8 (IV) relatif au cyclooctadiène-1.5 (II)

$$\begin{array}{l} \text{I}\quad Et{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Et \\ \quad + \\ \text{II}\quad \overline{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_2} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} Et\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_2 Et \quad \text{III} \\ \quad + \\ Et\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_3 Et \quad \text{IV} \end{array} \qquad (1)$$

$$\overline{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_2} \rightleftharpoons \overline{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_{2n}} \qquad (2)$$

$$\begin{array}{l} \overline{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_{2n}} \\ \quad + \\ Et\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_p Et \end{array} \rightleftharpoons Et\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_m Et \qquad (3)$$

Réactions de métathèses entre les doubles liaisons de l'octène-4, du cyclooctadiène-1.5 et de leurs produits de réaction.

de 70 % pour un rapport [I]/[II] = 2,5. (III) et (IV) ont été isolés par distillation des mélanges, leurs constantes physiques, spectres dans l'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire révèlent leurs identités avec les produits de référence [2].

Cette méthode de synthèse des modèles 1.4-polyalcadiéniques devrait pouvoir être généralisée à la préparation d'autres diènes et triènes. Elle constitue une simplification évidente des synthèses classiques des composés de ce type et complète utilement la synthèse du dodécadiène-4.8, modèle à deux unités monomères, que nous avons décrit récemment [9] par action du bromure d'éthyle sur le dimère anionique du butadiène. La métathèse permet en effet d'accéder simultanément au modèle à deux et trois unités monomères alors que la réalisation du modèle à trois unités ne peut être envisagée par voie anionique et que sa synthèse récurrente [1] comporte dix étapes.

Enfin, nous avons effectué des essais de réaction entre le cyclooctadiène et des alcènes à doubles liaisons méthylées, réputés peu sensibles à ces catalyseurs [8]; les analyses par chromatographie en phase vapeur des mélanges après réaction, indiquent que la transalkylidénation a bien eu lieu. Les résultats plus détaillés feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration de Mlle I. Guilmet, Étudiante de 3e cycle.

(2) C. Pinazzi et D. Reyx, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 252; *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse). — C. Pinazzi, D. Reyx et G. Levesque, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2120.

(3) N. Calderon, H. Y. Chen et K. W. Scott, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3327; N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy et K. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4133.

(4) J. L. Hérisson et Y. Chauvin, *Makrom. Chem.*, 141, 1970, p. 161.

(5) K. W. Scott, *Review and New*, Preprints du *Symposium and Related Reaction by Methatesis*, Boston, 1972, p. 874.

(6) N. Calderon, E. A. Ofstead et W. A. Judy, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 1967, p. 2209.

(7) I. Guilmet, *Thèse de 3e cycle* (à paraître).

(8) A. Uchida, Y. Hamano, Y. Mukai et S. Matsuda, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 10, 1971, p. 372.

(9) C. Pinazzi, J. Brossas, F. Clouet et D. Reyx, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 502.

Laboratoire de Chimie organique
et macromoléculaire,
Centre Universitaire du Mans,
route de Laval,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Diagonalisation approchée par blocs d'une matrice hermitique et transformations de Van Vleck successives.* Note (*) de M. **Georges Roussy**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'auteur précise le caractère unitaire de la transformation utilisée lors de la diagonalisation approchée par blocs d'une matrice hermitique. L'approximation est également discutée.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons établi qu'il est toujours possible d'obtenir une matrice quasi diagonale semblable à une matrice donnée, sous forme partitionnée $\begin{vmatrix} LM \\ NP \end{vmatrix}$. La matrice résultante est

$$\begin{vmatrix} A^{-1}(L+MC)A & 0 \\ 0 & B^{-1}(P-CM)B \end{vmatrix}$$

pour la transformation définie par les matrices inverses l'une de l'autre :

$$\begin{vmatrix} A & AD \\ CA & B+CAD \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} A^{-1}+DB^{-1}C & -DB^{-1} \\ -B^{-1}C & B^{-1} \end{vmatrix}$$

dès que C est solution de l'équation matricielle du second degré ([2]) :

(4) $$Q(X) \equiv XL + XMX - PX - N = 0.$$

Deux précisions peuvent être apportées quant à la nature de la transformation et à la convergence de la méthode.

A. Caractère unitaire de la transformation. — Si la matrice originale est hermitique, MC n'est pas en général hermitique. L + MC ne l'est pas également.

Certes, les valeurs propres de la matrice originale — du bloc L compte tenu des éléments M, N et P — sont celles de la matrice L + MC mais pour les obtenir il faut traiter cette dernière comme une matrice quelconque ([3]).

Une autre façon de mener les calculs consiste à s'imposer que la matrice de transformation est unitaire. Il faut et il suffit que

(9) $$\tilde{A}^* = A^{-1} + DB^{-1}C,$$

(10) $$\tilde{A}^*\tilde{C}^* = -DB^{-1},$$

(11) $$\tilde{D}^*\tilde{A}^* = -B^{-1}C,$$

(12) $$\tilde{B}^* + \tilde{D}^*\tilde{A}^*.\tilde{C}^* = B^{-1}.$$

Les relations (9) et (10) d'une part et d'autre part (11) et (12) conduisent respectivement à

(13) $$AA^*(U_n + \tilde{C}^*\tilde{C}) = U_n,$$

(14) $$B\tilde{B}^* = U_p + C\tilde{C}^*.$$

La matrice C étant déterminée par l'équation (4) on peut expliciter une matrice A satisfaisant à (13) : la matrice $\tilde{C}^* C$ est hermitique définie positive; notons par $|r_i|$ ses valeurs propres :

$$\tilde{C}^* C = V . |r_i| . \tilde{V}^*; \qquad V \tilde{V}^* = \tilde{V}^* V = U_n. \tag{15}$$

Les valeurs propres de $U_n + \tilde{C}^* C$ valent $1 + r_i$ et sont strictement positives il vient alors :

$$A \tilde{A}^* = V . \left| \frac{1}{1 + r_i} \right| . \tilde{V}^*,$$

nous choisirons :

$$A = V . \left| \sqrt{\frac{1}{1 + r_i}} \right| . \tilde{V}^*. \tag{16}$$

On peut, de façon semblable, expliciter une matrice B satisfaisant à la relation (14).

Remarquons que la quantité $C + C \tilde{C}^* C$ peut se transformer successivement suivant :

$$C (U_n + \tilde{C}^* C) = (C \tilde{C}^* + U_p) C.$$

Si A et B satisfont à (13) et (14) il vient

$$C = B \tilde{B}^* C A \tilde{A}^*,$$

soit

$$B^{-1} C (\tilde{A}^*)^{-1} = \tilde{B}^* C A = (\widetilde{\tilde{A}^* \tilde{C}^* B})^*. \tag{17}$$

Ce résultat établit que les expressions de la matrice D calculées à partir des relations (10) et (11) séparément sont égales et donc compatibles.

Ainsi, la transformation choisie est unitaire. De ce fait, elle transforme la matrice hermitique $\begin{vmatrix} LM \\ NP \end{vmatrix}$ en une matrice hermitique. Si $\overline{N}$ est nulle, $\overline{M}$ l'est aussi. L'équation matricielle en Y numérotée (5) dans notre première Note a pour solution la matrice ADB^{-1} déjà connue. La vérification directe de ce résultat revient d'ailleurs à écrire que $\overline{M} = \tilde{\overline{N}}^*$.

On achève le calcul en explicitant :

$$A^{-1} (L + MC) A = V . |\sqrt{1 + r_i}| . \tilde{V}^* . (L + MC) . V . \left| \sqrt{\frac{1}{1 + r_i}} \right| . \tilde{V}^*$$

ou plus simplement sous la forme hermitique équivalente :

$$|\sqrt{1 + r_i}| . \tilde{V}^* . (L + MC) . V . \left| \sqrt{\frac{1}{1 + r_i}} \right| . \tag{18}$$

B. Discussion de l'approximation. — Supposons avoir résolu l'équation (4) jusqu'à un certain ordre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la valeur absolue de chaque élément de la matrice Q (X) soit inférieure à un nombre ε donné.

Si nous choisissons $A = U_n$, $B = U_p$ on peut inclure l'écart à zéro du polynome en C dans l'équation en D comme l'indique l'expression de $\overline{M}$ et s'assurer que les éléments de $\overline{M}$ sont aussi petits que l'on veut. En négligeant les erreurs de calcul proprement dites, tous les termes des blocs non diagonaux tendent séparément vers zéro quand C tend vers la solution de l'équation (4).

Dans la seconde variante de la méthode de calcul on s'assure que la transformation est unitaire quel que soit C. En d'autres termes, les éléments de la matrice $\overline{M}$ sont exactement les conjugués complexes de ceux de $\overline{N}$. Tous les éléments non diagonaux tendent vers zéro dès que C tend vers la solution de (4). Il faut noter aussi que l'erreur commise sur C se répercute sur A et A^{-1}, sans modifier cependant le spectre des valeurs propres de la matrice $L + MC$. On juge ainsi de la cohérence du calcul en observant la dissymétrie hermitique du résultat définitif.

Si on revient à la formule de Van Vleck [relations (1), (1') et (2) de [1]] l'approximation X_0 définit très exactement la transformation considérée. La correction obtenue n'est autre que $(1/2)\left(MX_0 + \tilde{X}_0^* \tilde{M}^*\right)$ c'est la partie hermitique de la contribution correspondante MX_0. Il apparaît que cette symétrisation ne peut pas être refaite à l'approximation suivante sans négliger des termes de même ordre.

(*) Séance du 12 mars 1973.

[1] G. Roussy, *Comptes rendus*, 276, série B, 1973, p. 3.

[2] Les relations sont numérotées à la suite des relations de la référence [1], et les mêmes notations sont utilisées.

[3] E. Durand, *Solutions numériques des équations algébriques*, II, Masson et Cie, Paris, 1961, chap. VIII et IX.

[4] E. Durand, *Ibid.* [3], p. 18.

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche associée n° 22 :
Interactions moléculaires,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Essai d'interprétation des données expérimentales de la dispersion optique des substances organiques.* Note (*) de

Mme **Michelle Boyer-Donzelot** et M. **Jean Barriol**, présentée par M. Georges Champetier.

Des considérations théoriques permettent, dans l'hypothèse de deux transitions électroniques, de rendre compte de l'existence d'une relation linéaire entre le nombre des électrons de valence et le rapport A/C des coefficients de la formule de la dispersion $R_M = A(1 + C/\lambda^2)$.

Loin des bandes d'absorption d'un liquide, la réfraction molaire R_M s'exprime, à partir de l'indice n mesuré à la longueur d'onde λ, par l'expression

$$(1) \qquad R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = A + \frac{B}{\lambda^2} = A\left(1+\frac{C}{\lambda^2}\right).$$

Cette relation, d'abord introduite empiriquement, a pu être retrouvée aussi bien par les théories classique que quantique. Dans le cas d'une seule transition, elle peut s'écrire :

$$R_M = \frac{4}{3}\pi\,\mathcal{N}\,\alpha\left(1+\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right).$$

L'expression des coefficients $A = (4/3)\,\pi\,\mathcal{N}\,\alpha$ et $C = \lambda_0^2$ est particulièrement simple dans le cas où la polarisabilité α est isotrope. On peut en effet écrire (1) :

$$(2) \qquad \alpha = \frac{4\,m_0\,e^2}{n\,\hbar^2}(\overline{X^2})^2 \qquad \text{et} \qquad \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{n\,\hbar^2}{2\,m_0\,\overline{X^2}},$$

en introduisant la valeur moyenne $\overline{X^2}$ pour l'état fondamental de $X = \sum_i x_i$, les x_i représentant les coordonnées des différents électrons de valence, l'origine étant prise au barycentre des charges positives nucléaires, e et m_0 représentant respectivement la charge et la masse de l'électron et, n, le nombre des électrons de valence de la molécule.

On en déduit :

$$(3) \qquad \left\{\begin{aligned} A &= \frac{16\,\pi\,\mathcal{N}\,m_0\,e^2\,(\overline{X^2})^2}{3\,\hbar^2\,n}, \\ C &= \frac{16\,\pi^2\,m_0^2\,c^2\,(\overline{X^2})^2}{\hbar^2\,n^2}, \end{aligned}\right.$$

d'où

$$\frac{A}{C} = \varkappa\,n \qquad \text{avec} \qquad \varkappa = \frac{\mathcal{N}\,e^2}{3\,\pi\,m_0\,c^2}.$$

Les hypothèses précédentes supposent, d'une part l'existence d'une transition unique intervenant lors de la dispersion, d'autre part une symétrie sphérique des molécules envisagées. On améliore le modèle en considérant deux transitions suivant chacun des axes principaux de polarisabilité de la molécule.

Si ψ_0, ψ_1 et ψ_2 sont les fonctions d'onde représentant respectivement l'état fondamental et les deux états excités considérés, on peut écrire :

$$X\psi_0 = X_{01}\psi_1 + X_{02}\psi_2, \qquad \text{avec} \quad X_{01}^2 + X_{02}^2 = \overline{X}^2, \tag{4}$$

$\overline{X}^2$ désignant la valeur moyenne de X^2 dans l'état ψ_0, X_{01} et X_{02} sont supposés réels.

Nous utilisons la relation déjà employée dans le cas d'une transition unique, en introduisant l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système

$$\langle X\psi_0, \mathcal{H} X\psi_0 \rangle = \overline{X}^2 E_0 + \frac{n\hbar^2}{2m_0} \tag{5}$$

qui conduit, dans ce cas, à

$$X_{01}^2 \nu_{01} + X_{02}^2 \nu_{02} = \frac{nh}{8\pi^2 m_0}. \tag{6}$$

Des relations analogues peuvent être écrites pour les deux autres axes de références.

Les expressions de A et B s'écrivent alors :

$$\left\{\begin{aligned} A &= \frac{8\pi\mathfrak{N}e^2}{9h}\left[\frac{X_{01}^2}{\nu_{01}} + \frac{X_{02}^2}{\nu_{02}} + \frac{Y_{01}^2}{\nu'_{01}} + \frac{Y_{02}^2}{\nu'_{02}} + \frac{Z_{01}^2}{\nu''_{01}} + \frac{Z_{02}^2}{\nu''_{02}}\right], \\ B &= \frac{8\pi\mathfrak{N}e^2c^2}{9h}\left[\frac{X_{01}^2}{\nu_{01}^3} + \frac{X_{02}^2}{\nu_{02}^3} + \frac{Y_{01}^2}{\nu'^3_{01}} + \frac{Y_{02}^2}{\nu'^3_{02}} + \frac{Z_{01}^2}{\nu''^3_{01}} + \frac{Z_{02}^2}{\nu''^3_{02}}\right]. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

On en déduit, compte tenu de (6), les relations approchées :

$$(\overline{X}^2)^2 + (\overline{Y}^2)^2 + (\overline{Z}^2)^2 \sim \frac{9n\hbar^4 A}{16\pi\mathfrak{N}m_0e^2},$$

$$(\overline{X}^2)^4 + (\overline{Y}^2)^4 + (\overline{Z}^2)^4 \sim \frac{9h^4 B n^3}{(8\pi)^4\pi^3\mathfrak{N}e^2c^2m_0^3}.$$

L'égalité intervient dans le cas où les deux transitions coïncident. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, on peut considérer que cette égalité peut être conservée en première approximation.

Ces deux relations conduisent à

$$\frac{A}{C} = \frac{A^2}{B} = \frac{k_2}{k_1^2}gn,$$

g étant le facteur de forme variant entre la valeur 1 (structure linéaire) et 3 (structure de symétrie sphérique).

L'étude expérimentale du rapport A/C, en fonction du nombre des électrons de valence, confirme les résultats précédents. La représentation de A/C, en fonction de n, est linéaire avec une très bonne approximation pour toutes les familles de composés organiques étudiés : alcanes, alcènes-1,

éther-oxydes, cétones, nitriles, alcools, acides carboxyliques, esters (à l'intérieur d'une famille, seuls les composés à chaîne linéaire ont été retenus afin d'éliminer l'influence des facteurs stériques).

Pour les n-alcanes ([2]), il y a rigoureusement proportionnalité entre A/C et n. Pour les autres familles organiques, le nombre d'électrons participant effectivement à la dispersion est toujours inférieur au nombre total des électrons de valence puisqu'on observe pour chacune d'elles la relation

$$\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{C}} = \varkappa' (n - n_0).$$

L'abscisse à l'origine, n_0, des droites représentatives semble être caractéristique des fonctions étudiées : $n_0 \sim 5$ pour les alcènes-1 ([3]), $n_0 \sim 10$ pour les monoalcoylbenzènes ([4]), $n_0 \sim 4$ pour les cétones aliphatiques ([5]). On voit ainsi apparaître un comportement différent, vis-à-vis de la dispersion optique, des électrons des liaisons π et des liaisons σ dans les hydrocarbures.

Par contre, la théorie développée ne saurait rendre compte de la pente des droites observées, environ deux fois plus faible que celle prévue théoriquement. L'analyse des mesures de dispersion permet d'accéder à la connaissance des deux quantités

$$(\overline{\mathrm{X}}^2)^2 + (\overline{\mathrm{Y}}^2)^2 + (\overline{\mathrm{Z}}^2)^2 = a,$$
$$(\overline{\mathrm{X}}^2)^4 + (\overline{\mathrm{Y}}^2)^4 + (\overline{\mathrm{Z}}^2)^2 = b.$$

Il est nécessaire d'introduire une hypothèse supplémentaire en vue de l'exploitation de ces relations; nous supposerons à cet effet que l'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution. Il vient alors :

$$(\overline{\mathrm{X}}^2)^2 + 2(\overline{\mathrm{Y}}^2)^2 = a,$$
$$(\overline{\mathrm{X}}^2)^4 + 2(\overline{\mathrm{Y}}^2)^4 = b.$$

La solution de ce système conduit à deux couples de solutions acceptables entre lesquelles le choix peut être effectué lorsque l'on connaît la forme de l'ellipsoïde des polarisabilités. On peut ainsi évaluer les quantités $\overline{\mathrm{X}}^2$ et $\overline{\mathrm{Y}}^2 = \overline{\mathrm{Z}}^2$ et, par suite, accéder à l'anisotropie moléculaire.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) J. Barriol, *Éléments de Mécanique quantique*, Masson, Paris, 1966.
(2) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 133.
(3) A. F. Forziati, D. L. Camin et F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 45, 1950, p. 406.
(4) A. F. Forziati, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 44, 1950, p. 373.
(5) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 610.

Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22,
Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex*,

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du N-pivalyl-glycyl-isopropylamide.* Note (*) de MM. **André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas** et **Jean Néel**, présentée par M. Jean Wyart.

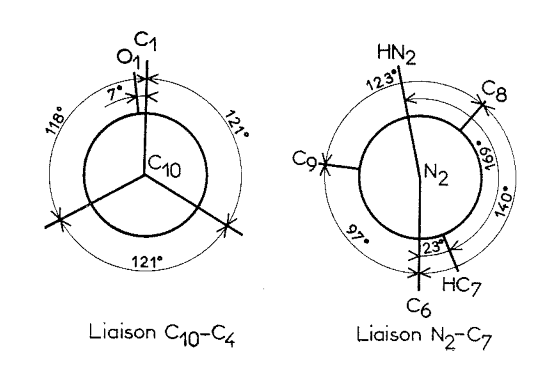
Le N-pivalyl-glycyl-isopropylamide cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$, avec les constantes réticulaires : $a = 9{,}53$ Å; $b = 11{,}79$ Å; $c = 11{,}43$ Å; $\beta = 105{,}47°$; $d_{calc} = 1{,}07$ g.cm^{-3}; Z = 4. La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique automatisée. L'indice résiduel R obtenu à partir de 1485 réflexions est de 0,075. Les angles φ, ψ et ω_i sont donnés.

Les cristaux de N-pivalyl-glycyl-isopropylamide ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle. Il cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique. Le groupe spatial est $P\,2_1/c$ avec les constantes réticulaires suivantes : $a = 9{,}53$ Å; $b = 11{,}79$ Å; $c = 11{,}43$ Å; $\beta = 105{,}47°$; $d_{calc} = 1{,}07$ g.cm^{-3}; V = 1237 Å^3; Z = 4.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 1639 réflexions enregistrées, 1485 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique automatisée [(1), (2)]. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit à l'indice résiduel R = 0,075. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

Le squelette peptidique est contenu dans deux plans et les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Les angles dièdres φ, ψ et ω_i calculés d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB (3) adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III. Les états rotationnels des liaisons $C_{10}-C_4$ et N_2-C_7 sont représentés sur les deux projections de Newman.

L'examen des distances intermoléculaires montre que chaque molécule est reliée à ses deux voisines par quatre liaisons hydrogène symétriques deux à deux (cf. *fig.*). La présence des groupements tertiobutyliques et isopropyliques impose un gauchissement accentué de la conformation moléculaire pour permettre ce mode d'association. Les molécules sont disposées en rubans parallèles à la direction [100]. Dans ceux-ci, elles se déduisent les unes des autres par des centres de symétrie.



N_1-HN_1-O_2 161°

N_2-O_1-HN_2 2°

HN_2-N_2-O_1 4°

N_2-O_1 2.88

Les angles sont en degrés et les distances en angströms.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) *défini par* $T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)]$
(L'écart type $10^4 \sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1).........	1 939 (5)	3 455 (4)	1 193 (4)	225	133	92	0	148	— 0
C (2).........	—140 (4)	4 324 (5)	1 810 (4)	132	98	105	42	1	—11
C (3).........	763 (4)	2 388 (3)	2 562 (4)	174	55	110	27	71	—13
C (4).........	2 300 (3)	4 068 (3)	3 353 (3)	107	68	91	—45	35	20
C (5).........	2 727 (3)	4 798 (3)	5 428 (3)	126	63	79	15	—10	10
C (6).........	2 358 (3)	6 016 (3)	5 632 (3)	80	64	62	37	31	13
C (7).........	3 367 (4)	7 844 (4)	6 518 (5)	138	61	133	37	52	16
C (8).........	4 481 (6)	8 579 (4)	6 148 (6)	246	85	183	11	133	5
C (9).........	3 577 (6)	7 855 (5)	7 885 (5)	230	107	129	40	99	17
C (10)........	1 204 (4)	3 572 (3)	2 228 (3)	138	73	76	—18	56	3
O (1).........	3 591 (2)	4 213 (3)	3 397 (2)	98	101	129	27	80	9
O (2).........	1 080 (2)	6 340 (2)	5 395 (3)	90	88	118	19	44	5
N (1).........	1 788 (3)	4 341 (3)	4 295 (3)	106	73	85	15	37	17
N (2).........	3 493 (3)	6 676 (2)	6 098 (3)	104	64	99	3	29	4
H 1 (C 1).....	1 228 (64)	3 194 (53)	470 (68)	213	130	148	0	47	0
H 2 (C 1).....	2 126 (64)	4 224 (55)	900 (60)	213	130	148	0	47	0
H 3 (C 1).....	2 813 (68)	2 958 (53)	1 548 (70)	213	130	148	0	47	0
H 1 (C 2).....	—843 (61)	4 009 (49)	1 111 (54)	191	116	133	0	42	0
H 2 (C 2).....	298 (53)	5 042 (54)	1 577 (54)	191	116	133	0	42	0
H 3 (C 2).....	—684 (57)	4 292 (56)	2 397 (53)	191	116	133	0	42	0
H 1 (C 3).....	64 (51)	2 059 (52)	1 713 (55)	168	102	117	0	37	0
H 2 (C 3).....	1 597 (59)	1 901 (49)	2 817 (58)	168	102	117	0	37	0
H 3 (C 3).....	187 (55)	2 469 (54)	3 145 (57)	168	102	117	0	37	0
H (N 1).......	833 (47)	4 275 (48)	4 275 (43)	130	79	91	0	29	0
H 1 (C 5).....	3 811 (45)	4 709 (47)	5 392 (47)	136	83	95	0	30	0
H 2 (C 5).....	2 667 (47)	4 341 (44)	6 103 (46)	136	83	95	0	30	0
H (N 2).......	4 426 (53)	6 361 (41)	6 316 (50)	130	79	91	0	29	0
H (C 7).......	2 334 (63)	8 182 (43)	6 089 (62)	174	106	121	0	39	0
H 1 (C 8).....	5 408 (77)	8 257 (62)	6 437 (66)	272	166	190	0	61	0
H 2 (C 8).....	4 232 (73)	9 211 (65)	6 285 (68)	272	166	190	0	61	0
H 1 (C 9).....	4 552 (67)	7 432 (66)	8 350 (65)	256	155	178	0	57	0
H 2 (C 9).....	3 465 (74)	8 740 (56)	7 896 (69)	256	155	178	0	57	0
H 3 (C 9).....	2 854 (67)	7 344 (67)	8 153 (63)	256	155	178	0	57	0

TABLEAU II

Écarts des atomes aux plans peptidiques (Å)

Premier plan peptidique :

C (10) : —0,0067, C (4) : 0,0022, O (1) : 0,0018,
N (1) : 0,0112, C (5) : —0,0086

Deuxième plan peptidique :

C (5) : 0,0360, C (6) : —0,0230, O (2) : —0,0065,
N (2) : —0,0634, C (7) : 0,0569

TABLEAU III

Angle	Liaison	Valeur	Angle	Liaison	Valeur
φ	N (1)—C (5)	112°	ω_1	C (4)—N (1)	179°
ψ	C (5)—C (6)	—142°	ω_2	C (6)—N (2)	188°

Dans chaque ruban, les interactions par liaison hydrogène sont semblables à celles observées dans la structure β de la polyglycine I ($\varphi = 142°$, $\psi = -145°$) (4). Toutefois, il existe au sein de la maille deux familles de rubans à directions parallèles faisant entre elles un angle proche de 90°.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) G. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(2) G. GERMAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
(3) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.
(4) T. MIYAZAWA, *J. Polym. Sci.*, 55, 1961, p. 215.

A. A. et J. P. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Université de Nancy I,* Case officielle n° 140, 54037 *Nancy-Cedex;*

M. M. et J. N. : *Laboratoire de Chimie organique industrielle, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., E. N. S. I. C.,* 1, *rue Grandville,* 54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux hydruronitrures mettant en jeu un métal* II A : Ca_2NH, Ba_2NH. Note (*) de MM. **Jean-François Brice**, **Jean-Pierre Motte** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrogène sec et désoxygéné réagit avec les nitrures de calcium et de baryum pour donner deux hydruronitrures cubiques type NaCl, à caractère essentiellement ionique : Ca_2NH et Ba_2NH. Ca_2NH, isotype de Sr_2NH, présente un paramètre de maille de 10,13 Å avec répartition ordonnée des azote et des hydrogène sur les sites anioniques. Ba_2NH, cubique du même type, mais de paramètre égal à 5,86 Å, correspond à une répartition statistique des anions sur ces mêmes sites.

Dans deux Notes précédentes, nous avons étudié la présence d'hydrogène dans le nitrure de strontium ([1]) et la formation d'un nouveau type de composé ionique : l'hydruronitrure de strontium Sr_2NH ([2]).

Linke et Taubert signalent l'existence de phases $MN_{0,5}H_{0,4}$ (M = Sr, Ba) et soupçonnent l'existence d'hydruronitrures de strontium et de baryum analogues aux halogénonitrures M_2NX ([3]).

Nous avons cherché à préparer d'autres hydruronitrures de formule M_2NH, M étant un métal II A.

Les deux hydruronitrures de calcium et de baryum Ca_2NH et Ba_2NH s'obtiennent par un mode de préparation commun : action directe de l'hydrogène sec et désoxygéné sur le métal nitruré (Ca_3N_2, Ba_3N_{2-x}) à des températures de l'ordre de 600°C dans le cas du baryum et de 700-850°C dans le cas du calcium. La réaction est totale en une douzaine d'heures environ. Ba_2NH se prépare aussi par action directe d'un mélange azote-hydrogène sur le baryum métallique à la même température de réaction. Cette méthode présente l'avantage d'éviter tout d'abord le passage par le nitrure binaire Ba_3N_{2-x} qui est assez mal défini, et ensuite toute oxydation parasite certainement due aux passages et broyages répétés sous boîte à gants.

Une autre méthode pour obtenir Ca_2NH pur consiste à faire réagir directement le nitrure de calcium sur l'hydrure correspondant suivant la réaction

$$Ca_3N_2 + CaH_2 \rightarrow 2\, Ca_2NH.$$

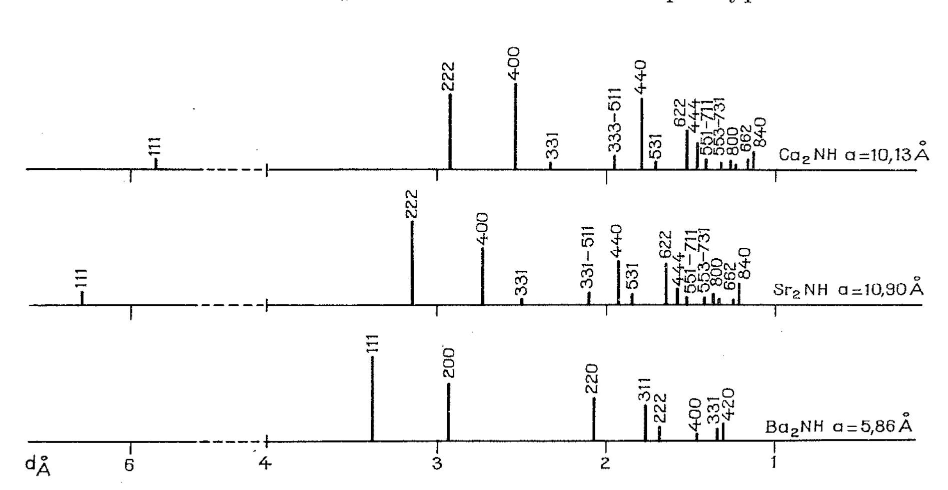
La réaction se fait à 900-1000°C en ampoule de silice scellée sous vide à l'intérieur de laquelle le mélange est placé dans un creuset en tantale.

La formule de ces composés est vérifiée par dosage de l'azote total et de l'hydrogène en utilisant une méthode manométrique dérivée de la méthode classique de J. B. Dumas : oxydation du produit à haute température par l'oxyde de cuivre et évaluation manonétrique des pressions

d'azote et de vapeur d'eau qui en résultent. Le dosage par hydrolyse (Kjeldhal) montre que la totalité de l'azote se retrouve sous forme ammoniacale, confirmant le caractère ionique de ce type de composé.

Ca_2NH et Ba_2NH se présentent comme des poudres, de couleur respectivement ocre-jaune et brun-noir, très sensibles au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

L'étude radiocristallographique, en montage Debye-Scherrer (K_α, Cu) révèle pour ces deux composés une structure cubique type NaCl.



Ca_2NH est isotype de Sr_2NH (*fig.*) et présente une structure avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote sur les sites anioniques. Le paramètre est de 10,13 Å et implique 16 motifs dans la maille élémentaire pour une densité calculée 2,44 (d_{mes} : 2,48 ± 0,05).

Ba_2NH cristallise dans la même symétrie cubique avec un paramètre de 5,86 Å. Son diagramme de diffraction, contrairement au cas de Ca_2NH et Sr_2NH ne présente pas de raies supplémentaires (111, 331, ... par exemple) caractérisant un ordre anionique entre les azote et les hydrogène. La valeur moitié du paramètre doit être attribuée au fait que Ba_2NH présente une répartition statistique et non ordonnée des anions. La densité observée ($d_{exp} = 4,75 \pm 0,05$) implique deux motifs Ba_2NH par maille ($d_{calc} = 4,77_9$).

Notons que l'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le réseau de Ca_2NH et de Sr_2NH permet le passage ordre-désordre dans le sous-réseau anionique. La phase quaternaire dont la composition s'écarte alors notablement de celle de l'hydruronitrure (exemple : $SrN_{0,65}H_{0,55}$ 0,01 SrO ; $SrN_{0,71}H_{0,37}$, 0,02 SrO, ...) présente un paramètre environ moitié de celui de l'hydruronitrure correspondant. Si l'hydruronitrure de baryum exempt d'oxygène est désordonné, ceci est à relier à la taille du cation Ba^{++}.

TABLEAU

Ca_2NH					Ba_2NH				
N°	d_{mes} (Å)	I_{obs}	d_{calc} (Å)	h k l	h k l	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{mes} (Å)	N°
1	5,84	m	5,85	1 1 1					
2	2,926	FF	2,923	2 2 2	1 1 1	3,38	FF	3,37	1
3	2,531	FF	2,530	4 0 0	2 0 0	2,93	FF	2,92	2
4	2,324	f	2,325	3 3 1					
5	1,950	m	1,950	{ 3 3 3 / 5 1 1					
6	1,789	F	1,792	4 4 0	2 2 0	2,072	F	2,070	3
7	1,712	f	1,713	5 3 1					
8	1,526	m	1,528	6 2 2	3 1 1	1,767	F	1,767	4
9	1,462	m	1,462	4 4 4	2 2 2	1,690	m	1,689	5
10	1,417	f	1,418	{ 5 1 1 / 7 1 1					
11	1,318	f	1,319	{ 5 5 3 / 7 3 1					
12	1,264	f	1,266	8 0 0	4 0 0	1,464	f	1,464	6
13	1,238	f	1,238	7 3 3					
14	1,163	m	1,162	6 6 2	3 3 1	1,344	f	1,346	7
15	1,132	m	1,133	8 5 0	4 2 0	1,310	m	1,311	8

Nous n'avons pu préparer l'hydruronitrure Mg_2NH. En aucun cas, et ceci quelles que soient les températures de travail, le nitrure de magnésium ne réagit avec l'hydrogène sec et désoxygéné pour conduire à la formation d'une phase ternaire. L'instabilité exceptionnelle de l'hydrure de magnésium (décomposition dès 280°C) laissait d'ailleurs prévoir ce résultat.

Il semble donc que la formation de tout hydruronitrure ionique implique une stabilité préalable à la fois du nitrure et de l'hydrure de l'élément considéré.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) J. P. MOTTE, J. F. BRICE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1814.
(2) J. F. BRICE, J. P. MOTTE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2166.
(3) K. H. LINKE et R. TAUBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 393, 1972, p. 253-258.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associée au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilisation de variétés cubiques de ZrF_4 par les oxydes de terres rares.* Note (*) de MM. **Frédéric Champlon** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des systèmes ZrF_4/oxydes de terres rares montre qu'un faible pourcentage d'oxyde permet de stabiliser une variété cubique de tétrafluorure de zirconium. Quand Ln est une terre rare légère, la maille cubique est une supermaille dérivée de ReO_3. Les variations du paramètre, dans les systèmes ZrF_4/Yb_2O_3 et ZrF_4/Er_2O_3 sont étudiées.

Nous avons montré, récemment [1] que les composés $MZrF_6$, avec M = Ca + métaux de transition divalents, dont la structure est du type ReO_3 ordonné, étaient susceptibles de dissoudre de grandes quantités de ZrF_4 pour donner des solutions solides homogènes MX_{3+x}. Sans préjuger de la position des anions intersticiels dans le squelette MX_3, nous avons constaté que ces phases présentaient une symétrie macroscopique simple, cubique P m 3 m ou F m 3 m, et ceci pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,8 en moyenne. Tous les composés ont été analysés après trempe rapide depuis 800-1000°C. Ces phases peuvent être décrites comme des variétés cubiques de ZrF_4 stabilisées par de faibles quantités de fluorures MF_2. Nous avions observé le même phénomène en étudiant les systèmes ZrF_4/MO_2 (M = Nb, Ti), ZrF_4/M_2O_3 (M = Cr, Fe) [2].

Dans ce travail, nous étudions l'influence du dopage de ZrF_4 par quelques oxydes de terres rares, le taux de dopage n'excédant pas 20 % en mole.

La figure 1 représente les différentes phases observées dans l'étude des systèmes ZrF_4/Ln_2O_3 pour Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb, Y. Les diagrammes n'ont été étudiés que dans les régions riches en ZrF_4; en effet, quand le pourcentage de ZrF_4 diminue, on observe des domaines polyphasiques marqués « $n\,\Phi$ » sur la figure 1. Ces domaines contiennent les phases limites α ou β en équilibre avec ZrO_2 et les oxyfluorures de zirconium.

Le domaine β. — Ce domaine existe dans tous les systèmes étudiés, et, dans le cas des lanthanides légers, constitue le seul domaine homogène observé. Pour Ln = Nd, par exemple, un dopage de ZrF_4 par 4 à 8 % de Nd_2O_3 suffit pour stabiliser cette variété β. Dans les régions très riches en ZrF_4, cette variété β est en équilibre avec le tétrafluorure de zirconium. Le diagramme de poudre des composés du domaine β présente les raies fortes caractéristiques d'un réseau P m 3 m, type ReO_3, plus certaines raies supplémentaires dont l'indexation n'est possible qu'en envisageant une supermaille cubique, de paramètre a' multiple de celui du cube élémentaire.

Une étude préliminaire a été réalisée sur un monocristal de $Zr_{18}Sm_2F_{72}O_3$, le rapport Zr/Sm ayant été vérifié à la microsonde électronique [3]. L'examen des clichés obtenus par la méthode de précession montre une maille cubique primaire de paramètre $a = 3{,}977$ Å. Une exposition prolongée des clichés a permis de déceler de faibles taches de surstructure

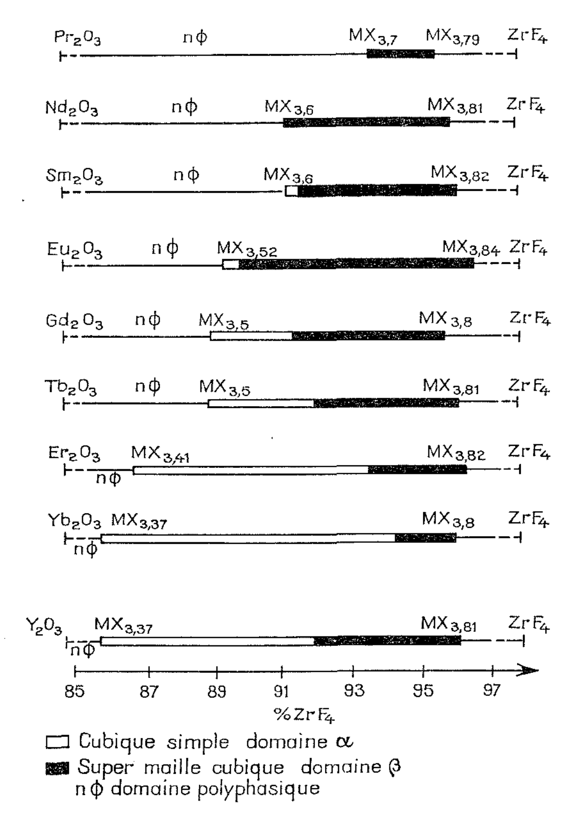


Fig. 1

indiquant l'existence d'une supermaille cubique : $a' = 39{,}80$ Å. L'indexation du diagramme de poudre avec cette valeur de a' est alors possible. Le rapport anion/cation = 3,75 correspond à une valeur compatible avec les domaines homogènes cubiques MX_{3+x} que nous avons observés dans l'étude de nombreux systèmes.

Sans préjuger de la position des anions intersticiels dans le réseau type ReO_3, il semble logique de penser que cette supermaille ($a' = 10\,a$) provienne d'un ordre entre les neuf zirconiums et le samarium situés au centre des polyèdres formés par les atomes d'oxygène et de fluor.

Il semble exclu, même par une étude très fine aux rayons X, de pouvoir placer les 1000 atomes métalliques contenus dans la supermaille; par

contre, nous envisageons de vérifier cette hypothèse par microscopie électronique haute résolution.

LE DOMAINE α. — L'examen des spectres de poudre des composés du domaine α indique une maille apparente cubique simple. Les règles d'extinction sont compatibles avec le groupe P m 3 m. L'exposition

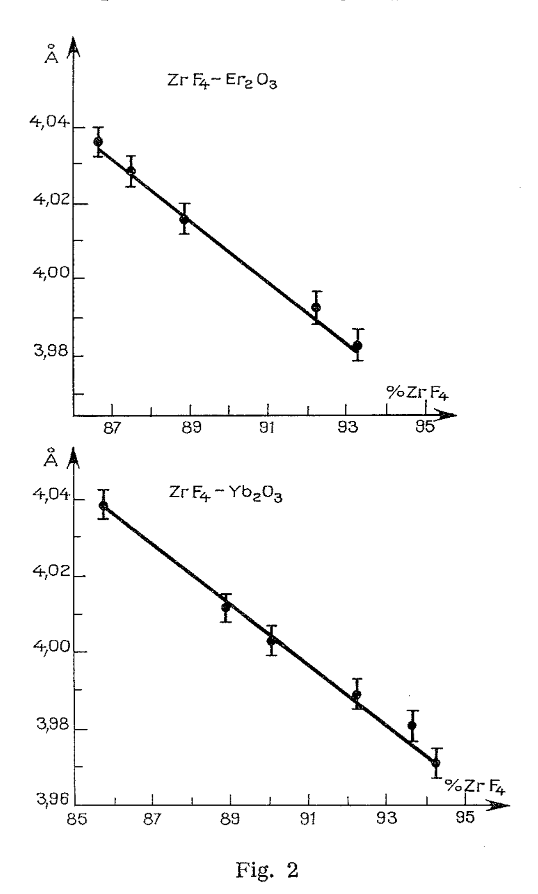


Fig. 2

prolongée de clichés de cristaux obtenus dans ce domaine pour plusieurs lanthanides n'a pas permis de déceler de surstructures.

Comme le montre la figure 1, le domaine α augmente régulièrement avec le numéro atomique des terres rares.

La figure 2 montre l'évolution du paramètre de maille cubique dans les systèmes ZrF_4/Er_2O_3 et ZrF_4/Yb_2O_3.

Des mesures de densité effectuées sur différents termes de la solution solide confirment la présence d'un motif MX_{3+x} par maille cubique, dans tout le domaine. Cette variété α peut donc être considérée comme une variété de ZrF_4 stabilisée par un faible pourcentage d'oxyde de terre

rare et doit s'écrire, avec O = F = X : $Zr_{1-x}Ln_xX_{4-2,5x}\square_{2,5x}$. Cette formulation met en évidence la stabilisation par formation de lacunes dans le réseau d'anions et rappelle les phénomènes de stabilisation de la zircone cubique par les oxydes de terres rares [4].

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) H. L'Helgoualch, M. Poulain, J. P. Rannou et J. Lucas, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1321.

([2]) J. P. Rannou, H. L'Helgouach et J. Lucas, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 612.

([3]) D. Laguitton, Département des Mines et Métallurgie, Université Laval, Québec, Canada, a réalisé le dosage à la microsonde.

([4]) R. Collongues, *La non stœchiométrie*, Masson et Cie, Paris, 1971, p. 43.

Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux oxydes ternaires d'europium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »*. Note (*) de MM. **Gilbert Desgardin**, **Jean-Paul Fayolle** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études effectuées par différents auteurs [(1) à (8)] ont permis d'isoler plusieurs niobates et tantalates de métaux bivalents de grande taille (strontium, plomb et barium) dont la structure est apparentée à celle des bronzes oxygénés quadratiques de tungstène de type Magnéli. Ces types de composés ont été de plus beaucoup étudiés pour leurs propriétés diélectriques intéressantes [(9) à (17)]. Par ailleurs, les résultats obtenus au laboratoire [(18) à (21)] dans le cas des systèmes AM_2O_6-M_2O_5-WO_3 (M = Ta, Nb, et A = Pb, Sr, Ba) mettent en évidence des phases de type bronze oxygéné de tungstène dont les domaines d'homogénéité sont très étendus. Parmi les éléments à l'état d'oxydation + 2 susceptibles de conduire à des oxydes ternaires de même type structural, l'europium occupe une place de choix en raison de sa taille voisine de celle du strontium. Il se distingue de ce dernier par sa structure électronique laissant prévoir des propriétés physiques différentes. La présente Note est donc relative à la synthèse et à l'étude cristallographique de nouvelles phases de type bronzes de tungstène quadratiques dans le système Ta_2O_5-EuO.

Afin d'éviter la préparation de l'oxyde EuO, les composés de ce système ont été synthétisés à partir des mélanges d'oxydes Eu_2O_3 et Ta_2O_5 et de tantale métallique. Les réactions ont été effectuées soit en creuset de molybdène placé dans un tube de silice scellé sous vide, soit en nacelle de molybdène sous argon (22). Les températures de réaction varient entre 1200 et 1350°C. La durée des traitements thermiques, comprise entre quelques minutes et plusieurs heures, est d'autant plus faible que la température est plus élevée, évitant ainsi toute perte par volatilisation.

Par chauffage sous argon à 1350°C, des mélanges d'oxydes Ta_2O_5 et Eu_2O_3 et de tantale métallique, nous isolons le tantalate $EuTa_2O_6$. La conservation de la masse permet d'écrire l'équation de réaction

$$Eu_2O_3 + 1{,}8\ Ta_2O_5 + 0{,}4\ Ta \rightarrow 2\ EuTa_2O_6.$$

Cette nouvelle phase se présente sous la forme d'une poudre brune, finement cristallisée. L'isotypie de cette dernière avec les composés $SrTa_2O_6$ [(5), (6), (21)] et $PbTa_2O_6$ [(1), (2)] de type bronze oxygéné de tungstène a permis d'indexer son diffractogramme dans le système orthorhombique avec pour paramètres :

$$a = 12{,}35_1\ \text{Å}, \qquad b = 12{,}41_8\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}85_4\ \text{Å}.$$

Ce premier résultat met en évidence l'analogie du comportement de l'europium et du strontium; les précédentes études effectuées au laboratoire [(20), (21)] ont en effet permis d'isoler, pour le composé $SrTa_2O_6$ une forme orthorhombique dont les paramètres sont très voisins aux multiplicités près :

$$a = 12,35_0 \text{ Å}, \quad b = 12,40_3 \text{ Å}, \quad c = 2 \times 3,85_5 \text{ Å}.$$

Ces résultats bien que nettement en faveur de l'existence pour l'europium de l'état d'oxydation + 2 et pour le tantale de l'état + 5, ne permettent cependant pas d'écarter *a priori*, la présence de l'europium à l'état d'oxydation + 3 dont la charge serait compensée par l'apparition pour le tantale de l'état d'oxydation + 4. Deux formulations limites sont alors possibles : $Eu^{II}Ta_2^{V}O_6$ et $Eu^{III}(Ta^{V}Ta^{IV})O_6$. La susceptibilité magnétique de cette phase mesurée à 25°C par la méthode de Faraday permet de conclure dans les limites de l'erreur expérimentale à la présence d'europium divalent :

$$\chi_{exp} = 42,4.10^{-6} \text{ C. G. S./g} \begin{cases} Eu^{II}Ta_2^{V}O_6 & : \chi_{th} = 41,5.10^{-6} \text{ C. G. S./g}, \\ Eu^{III}Ta^{V}Ta^{IV}O_6 & : \chi_{th} = 9,7.10^{-6} \text{ C. G. S./g}. \end{cases}$$

L'étude du système $EuTa_2O_6$-Ta_2O_5 conduit à de nouvelles phases de type bronze oxygéné de tungstène. L'isotypie de ces dernières avec les bronzes de tungstène quadratiques, ainsi que l'existence pour les composés des systèmes Nb_2O_5-WO_3 et Ta_2O_5-WO_3 [(23) à (26)] de structures analogues dans lesquelles les canaux pentagonaux sont occupés par des chaînes M—O—M (M = Nb, W et Ta, W) conduit à proposer pour ces composés une formulation tenant compte de l'occupation partielle des tunnels pentagonaux par les chaînes Ta—O—Ta et de l'occupation simultanée des tunnels pentagonaux et des cages pérovskites par les ions europium. Nous écrirons donc l'équation de réaction correspondant à la synthèse de l'ensemble des phases de type bronze de ce système sous la forme

$$(9 + 13\beta)\, Ta_2O_5 + 5(1 - 3\beta)\, Eu_2O_3 + (2 - 6\beta)\, Ta \rightarrow 20\, Eu_{\frac{1-3\beta}{2}}(TaO)_\beta TaO_3.$$

Pour $0 \leq \beta \leq 0{,}024$, nous obtenons un domaine monophasé peu étendu dont la composition limite $EuTa_2O_6$ a été décrite précédemment. Les composés de ce domaine possèdent une symétrie orthorhombique. Les paramètres de la maille cristalline évoluent peu en fonction de la composition. La limite $Eu_{0,463}(TaO)_{0,024}TaO_3$ présente en effet une maille de dimensions très voisines de celles de $EuTa_2O_6$:

$$a = 12,34_3 \text{ Å}, \quad b = 12,40_8 \text{ Å}, \quad c = 3,85_1 \text{ Å}.$$

Pour $0{,}10 \leq \beta \leq 0{,}133$, nous isolons un domaine de type bronze oxygéné de tungstène dont les diffractogrammes ont été indexés dans le système quadratique avec pour paramètres :

$$a = 12,39_1 \text{ Å}, \quad c = 3,86_7 \text{ Å} \quad \text{pour } \beta = 0,10,$$
$$a = 12,39_7 \text{ Å}, \quad c = 3,86_9 \text{ Å} \quad \text{pour } \beta = 0,133.$$

Les valeurs de β comprises entre 0,024 et 0,10 correspondent à un mélange des composés limites $Eu_{0,463}(TaO)_{0,024}TaO_3$ de symétrie orthorhombique et $Eu_{0,35}(TaO)_{0,10}TaO_3$ de symétrie quadratique.

L'existence d'un domaine biphasé entre deux phases de type bronze oxygéné de tungstène distingue l'europium du strontium pour lequel nous avons obtenu ([21]) un seul composé $Sr_{(1-3\beta)/2}(TaO)_\beta TaO_3$ de domaine d'homogénéité assez étendu : $0 \leq \beta \leq 0,13_3$. Cette différence de comportement pourrait être due au mode opératoire différent, utilisé dans le cas des composés de l'europium afin d'éviter toute volatilisation d'oxyde EuO. Il faut cependant rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans le cas du système $PbO\text{-}Nb_2O_5$. Francombe et Lewis ([2]) montrent en effet que le système PbO, $x\,Nb_2O_5$ est constitué de deux domaines de type bronze oxygéné de tungstène séparés par un domaine biphasé, dont les mailles sont respectivement orthorhombiques pour x voisin de 1, et pseudo-quadratiques pour $1,5 \leq x \leq 3$.

Les paramètres du composé quadratique $Eu_9Ta_{34}O_{94}$ ($\beta = 0,133$) très voisins de ceux de la maille du sous-réseau du composé $Sr_9Ta_{34}O_{94}$ ($a = 12,39_9$ Å, $b = 3 \times 12,39_9$ Å et $c = 3,87_6$ Å) sont en accord avec les tailles voisines du strontium et de l'europium divalent. La susceptibilité magnétique observée pour le composé $Eu_9Ta_{34}O_{94}$ est également en faveur de l'état d'oxydation $+2$ pour l'europium :

$$\chi_{exp} = 22,9.10^{-6}\ \text{C. G. S./g} \begin{cases} Eu_9^{II}Ta_{34}^{V}O_{94} & : \ \chi_{th} = 25,2.10^{-6}\ \text{C. G. S./g}, \\ Eu_9^{III}Ta_{25}^{V}Ta_9^{IV}O_{94} & : \ \chi_{th} = 5,8.10^{-6}\ \text{C. G. S./g}. \end{cases}$$

Bien que nous n'ayons pas observé de raies de surstructures, l'existence de paramètres multiples analogues à ceux observés dans le cas du strontium ne saurait être exclue. Une étude systématique des différentes compositions, par diffraction et microscopie électroniques est actuellement en cours afin d'établir l'existence et la nature éventuelle des mailles multiples correspondantes.

Au cours de cette étude, nous avons réalisé la synthèse et déterminé les caractéristiques cristallographiques de nouveaux tantalates d'europium divalent. Cette étude est actuellement étendue aux composés homologues du niobium ainsi qu'à la substitution des ions d'insertion par l'europium divalent dans les composés de type $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

(*) Séance du 12 mars 1973.

([1]) M. H. Francombe, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 683.
([2]) M. H. Francombe et B. Lewis, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 696.
([3]) E. C. Subbarao, G. Shirane et F. Iona, *Acta Cryst.*, 13, 1969, p. 226.
([4]) M. Gasperin, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 50 et 86, 1963, p. 386.
([5]) C. A. Whiston et A. J. Smith, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 82.
([6]) F. Galasso, L. Katz et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5898.
([7]) G. K. Layden, *Mater. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 533.
([8]) R. S. Roth et J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65 A, 1961, p. 337.

(9) P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 5048.
(10) M. H. FRANCOMBE, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 131.
(11) I. G. IZMAILZADE, *Kristallografiya*, 4, 1959, p. 658.
(12) B. COCKAYNE, M. CHESSWAS, J. G. PLANT et A. W. VERF, *J. Mater. Sci.*, 4, 1969, p. 565.
(13) R. R. ZUPP, I. M. NIELSEN et P. V. VITTORIAD, *J. Cryst. Growth*, 5, 1969, p. 269.
(14) L. C. BOBB, I. LEFKOWITZ et L. MULDAWER, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 1969, p. 189.
(15) B. A. SCOTT, E. A. GIESS et D. F. O'KANE, *Mater. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 107.
(16) G. BURNS, D. F. O'KANE et E. A. GIESS, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 1081.
(17) D. F. O'KANE, G. BURNS, B. A. SCOTT et E. A. GIESS, *Solid. State Commun.*, 6, 1968, p. 223.
(18) A. DESCHANVRES, L. LEPARMENTIER et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1316.
(19) L. LEPARMENTIER, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 519; *Thèse de Doctorat d'État*, Caen, 3 octobre 1969.
(20) G. DESGARDIN, *Thèse de Doctorat d'État*, Caen, 11 mars 1973.
(21) A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN et B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 921.
(22) J. FAYA, Y. OUDALOV, J. REAU, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1837.
(23) N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 637.
(24) N. C. STEPHENSON et D. C. CRAIG, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 1071.
(25) A. W. SLEIGHT, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1102.
(26) A. W. SLEIGHT et A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 2007.

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 305,
Laboratoire de Chimie Minérale,
Université de Caen,
Esplanade de la Paix,
14000-*Caen.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des phases solides du système oxyde de bismuth-oxyde de cuivre : Domaines de stabilité et étude radiocristallographique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Boivin**, **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système effectuée au-dessus de 500°C révèle l'existence d'un composé défini de formule Bi_2CuO_4. Il cristallise dans le système quadratique ($a = 8,510$ Å, $c = 5,814$ Å, $Z = 4$, G. S. $P4/n\,c\,c$).

Le système oxyde de bismuth, oxyde de cuivre (II) a fait l'objet, à notre connaissance, d'une seule étude réalisée en 1966 par J. Cassedane et C. P. Campelo ([1]). Les auteurs concluent à l'existence d'un composé défini de formule 2 Bi_2O_3, CuO qu'ils préparent par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de bismuth et chauffage à température suffisante.

Dans le cadre des recherches menées au laboratoire sur les systèmes d'oxydes du type Bi_2O_3, MO ([2]), nous avons repris l'étude du diagramme.

A température ambiante, l'oxyde de bismuth cristallise dans le système monoclinique. A 730°C, il subit une transformation allotropique et son réseau devient cubique à faces centrées. L'oxyde CuO ne se présente que sous la forme monoclinique.

La composition d'un mélange est définie par x = fraction molaire de CuO. Les échantillons sont broyés intimement puis chauffés à l'air en tube d'or. Les creusets en alumine conviennent également au-dessous de la température de fusion des mélanges.

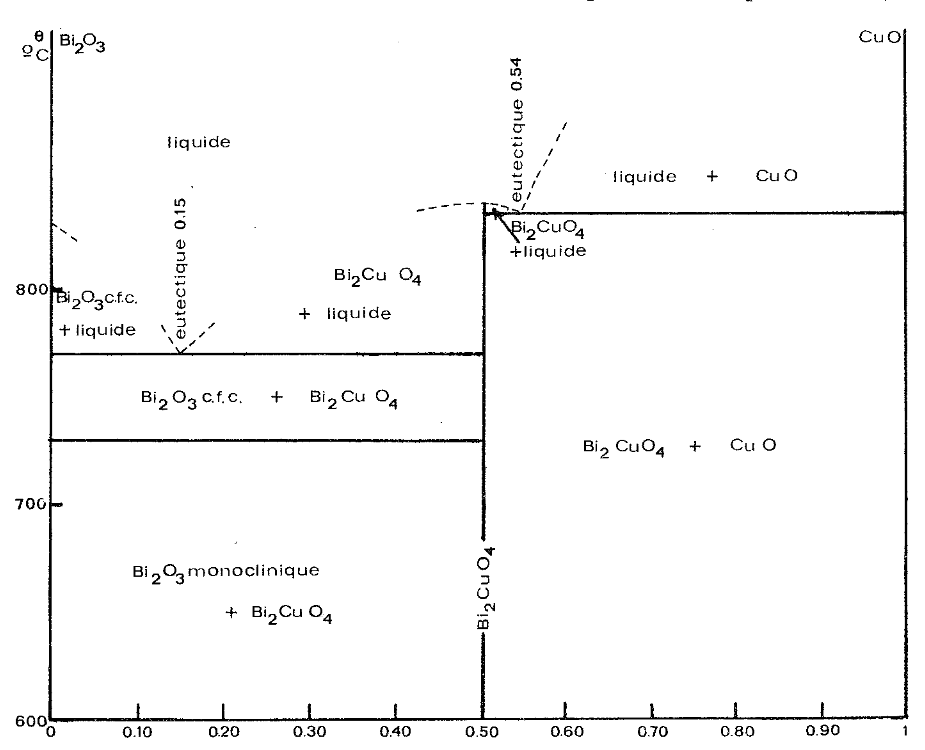
Les différentes investigations réalisées au-dessus de 500°C mettent en évidence l'existence d'un composé défini unique de formule Bi_2O_3, CuO ou Bi_2CuO_4, en plus des oxydes du système.

Les résultats sont représentés sur le diagramme des phases du système Bi_2O_3-CuO. La détermination précise de la courbe de liquidus n'a pas été tentée en raison de la volatilisation de l'oxyde de bismuth et, dans le domaine riche en oxyde de cuivre, à cause de la décomposition de ce dernier.

En dessous de la fraction molaire d'oxyde de cuivre $x = 0,50$ les spectres de rayons X des mélanges préalablement portés à température désirée montrent la présence simultanée des raies de Bi_2O_3 et du composé défini. Au-delà de cette valeur, les réflexions caractéristiques de l'oxyde de cuivre coexistent avec celle de Bi_2CuO_4.

L'analyse thermique différentielle réalisée sur un mélange de composition $x = 0,25$ met en évidence deux phénomènes endothermiques : le premier à 730°C, correspondant à la transformation allotropique de Bi_2O_3 ;

le second est lié à l'apparition de la phase liquide lors du franchissement du palier eutectique à 770°C. Le point eutectique est situé en $x = 0{,}15$. Pour $x = 0{,}50$ (Bi_2CuO_4), les phénomènes précédents disparaissent et un seul accident thermique se manifeste à 840°C, température de fusion congruente du composé. Une étude analogue, réalisée sur les échantillons plus riches en CuO met en évidence un eutectique à 835°C, pour $x = 0{,}54$.



Le composé défini Bi_2CuO_4, à fusion congruente, se présente sous l'aspect d'une poudre noire fréquemment composée de petits monocristaux. L'examen de son comportement, réalisé par diffraction X à haute température, montre qu'il ne subit aucune modification avant la fusion.

L'étude cristallographique, menée au moyen des méthodes du cristal tournant et de Weissenberg révèle qu'il cristallise dans le système quadratique, de paramètres : $a = 8{,}510$ Å, $c = 5{,}814$ Å. L'indexation du diagramme de poudre figure dans le tableau joint.

Les extinctions relevées :

$$\begin{aligned} h\,o\,l,\ \ o\,k\,l &: \quad l = 2n, \\ h\,k\,o &: \quad h + k = 2n, \\ h\,h\,l &: \quad l = 2n, \end{aligned}$$

conduisent à attribuer au composé le groupe de symétrie $P\,4/n\,c\,c$. La densité mesurée ($d = 8{,}56$) correspond à quatre formules Bi_2CuO_4 par maille.

TABLEAU

2θ	d	I/I₀	h k l	2θ	d	I/I₀	h k l
14,70.....	6,010	1	1 1 0	43,24.....	2,091	1	2 2 2
20,85.....	4,255	18	2 0 0	45,20.....	2,004	9	3 3 0
27,99.....	3,184	100	2 1 1	45,91.....	1,975	9	3 1 2
29,66.....	3,009	7	2 2 0	46,66.....	1,945	32	4 1 1
30,73.....	2,906	13	0 0 2	47,75.....	1,902	5	4 2 0
32,52.....	2,751	3	1 0 2	49,73.....	1,832	1	3 2 2
33,27.....	2,691	23	3 1 0	50,46.....	1,807	<1	4 2 1
34,23.....	2,617	7	1 1 2	52,97.....	1,727	19	2 1 3
36,77.....	2,442	1	3 1 1	53,31.....	1,717	5	4 0 2
37,45.....	2,399	15	2 0 2	54,52.....	1,682	1	4 1 2
38,80.....	2,319	1	2 1 2	55,62.....	1,651	17	3 3 2
42,45.....	2,127	2	4 0 0				

Enfin des mesures de susceptibilité magnétique, réalisées entre 80 et 700 K, révèlent l'existence d'un faible paramagnétisme. Le moment efficace calculé (1,78 μ_B) est en bon accord avec le moment prévisible pour un tel composé (1,73 μ_B).

Ainsi l'étude du système Bi_2O_3-CuO met en évidence l'existence d'un seul composé défini Bi_2CuO_4, de symétrie quadratique. La détermination de la structure, qui est terminée, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 12 mars 1973.

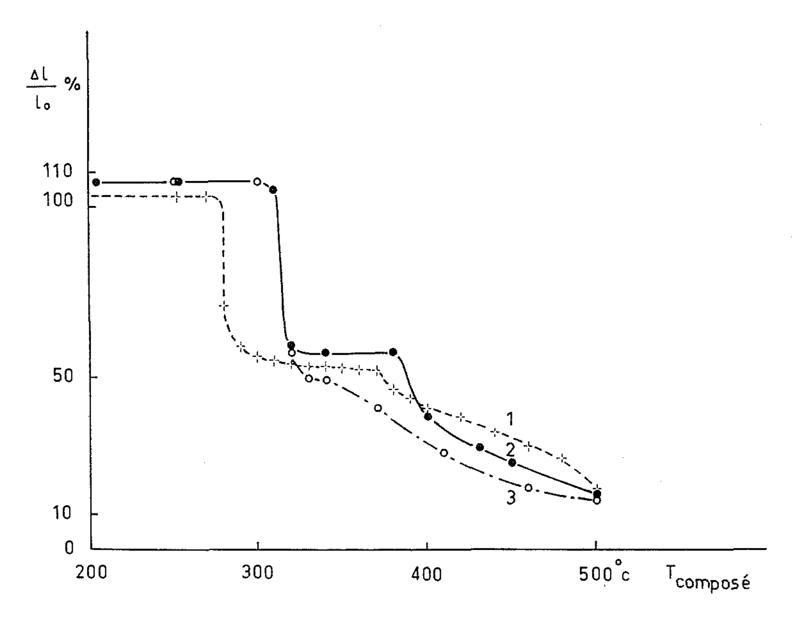
(1) J. CASSEDANE et C. P. CAMPELO, *An. Acad. Brasil. Ci.*, 38, (1), 1966, p. 35.
(2) J. C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1149.

Laboratoire de Méthodologie
et Mesures physiques
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
de Lille, B. P. nº 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés graphite-trichlorure d'or.* Note (*) de MM. **René Vangelisti** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

Le trichlorure d'or forme avec le graphite des composés d'insertion dont le plus riche, de couleur bleue, est du « premier stade » et peut être formulé $C_{12,6}AuCl_3$. La distance interplanaire de 6,80 Å mesurée dans les combinaisons graphite-$AuCl_3$ est nettement inférieure à celle des autres composés graphite-chlorure.

Brièvement signalée par Croft en 1956 [1], l'insertion du trichlorure d'or a pu être menée à son terme par trois voies différentes [2] : l'action sur le graphite du mélange trichlorure solide-chlore liquide à la température ambiante, qui n'est complète qu'après plusieurs mois; celle de la vapeur pour laquelle la température optimale se situe vers 250°C; enfin celle du trichlorure fondu qui se termine en quelques heures à 300°C. On aboutit dans les trois cas à un composé bleu.



La figure précédente représente les courbes dilatométriques de dissociation thermique isobare (courbe 1), sous pression de chlore (courbe 2) et dans le vide (courbe 3) de ce composé préparé à partir d'un graphite pyrolytique. Elles comportent deux paliers, l'un relatif au composé bleu, l'autre à une phase plus pauvre, caractérisée par une dilatation relative $\Delta L/L_0$ moitié moindre. Ceci indique que le composé bleu appartient au premier stade, la phase plus pauvre au second. Les méthodes thermogravimétriques, dilatométriques et cristallographiques ont permis d'iden-

tifier d'autres phases. La période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ normal aux feuillets carbonés est donnée par la relation $I_c = 6{,}80\ \text{Å} + (n - 1)\ 3{,}35\ \text{Å}$ en bon accord avec les mesures dilatométriques. La prise de masse maximale mesurée sur des échantillons de pyrographite soumis à l'action du chlorure d'or est de 200 %, ce qui correspond à la formule $C_{12,6}AuCl_3$, si on admet que le rapport Cl/Au est égal à 3. Il semble bien en être ainsi : le chlorure d'or en défaut s'insère en effet totalement dans le graphite. Les échantillons préparés dans le chlore liquide peuvent cependant retenir un excès de chlore.

Les clichés de Laue sur des cristaux uniques montrent dans le composé bleu une symétrie hexagonale autour de l'axe $\vec{c}$ qui reste normal aux feuillets. Les clichés de cristal tournant semblent indiquer pour la maille hexagonale un paramètre c multiple de 6,80 Å. Cependant, l'organisation imparfaite du composé complique l'utilisation des méthodes plus élaborées.

Les composés graphite-$AuCl_3$ se distinguent de ceux des autres chlorures par une distance interplanaire particulièrement faible : 6,80 Å pour $AuCl_3$, 9,45 Å pour $CrCl_3$, 9,54 Å pour $AlCl_3$: celle-ci peut être attribuée à la formation des couches insérées par juxtaposition de molécules planes Au_2Cl_6, disposition confirmée par l'étude des intensités relatives des raies (001).

La relative stabilité à l'air et la remarquable résistance au clivage du composé graphite-$AuCl_3$ sont sans doute des conséquences de cette structure particulière.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) R. C. Croft, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 184.
(2) R. Vangelisti, *Thèse 3e cycle*, Nancy, juillet 1972.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
boulevard des Aiguillettes,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques diastéréoisomères azoïques dérivés du (+)-camphre.* Note (*) de MM. Jean-Claude Guillaumon, Francis Labruyère, Claude Metge et Charles Bertrand, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des sels de diazonium sur quelques acyl ou aroyl-3 camphre nous a permis d'obtenir une série de diastéréoisomères azoïques par épimérisation du carbone 3.

L'un de nous a déjà signalé ([1]) la possibilité d'obtenir deux isomères par action des sels de diazonium sur le benzoyl-3 camphre. Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'action de sels de diazonium obtenus à partir d'amines diversement substituées et de l'étendre à d'autres dérivés aroylés ou acylés du camphre en vue d'une étude structurale.

Outre le benzoyl-3 camphre nous avons choisi le naphtoyl-3 camphre et l'acétyl-3 camphre que nous avons préparés par action du chlorure d'acide correspondant sur le camphre sodé par l'amidure de sodium.

Le benzoyl-3 camphre est connu depuis les travaux de Forster ([2]) et Palfray ([3]). Plus récemment Sotiropoulos ([4]) a montré que le produit appelé « dibenzoylcamphre », par les auteurs précédents, répondait à la formule du benzoyloxyphénylméthylène camphre et qu'il conduisait par saponification au benzoyl-3 camphre énolique.

Nous avons pu montrer que le naphtoyl-3 camphre et l'acétyl-3 camphre. étaient obtenus, eux aussi, en passant par un dérivé « diaroylé » (ou diacylé) Notons que seul l'acétyl-3 camphre avait déjà été signalé [([5]), ([6])]. Tous ces dérivés présentant une nette réaction énolique répondraient aux formules

R O O H C R C O H O

$R = —CH_3, \quad —C_6H_5, \quad —C_{10}H_7.$

Les spectres infrarouges montrent bien que si le benzoyl camphre et l'α-naphtoylcamphre existent essentiellement sous forme énolique, l'acétyl-camphre, par contre, doit être un mélange des deux formes énolique et cétonique.

TABLEAU I

	F (°C) ou É (°C mmHg)	$[\alpha]_D$	$\nu_{C=O}$ camphre	$\nu_{C=O}$ ester	$\nu_{C=O}$ acyl	$\nu_{C=C}$
Benzoyloxyphénylméthylène camphre................	144	+188	1725	1738	–	1638
Benzoyl-3 camphre........	90	+281	–	–	1666	1612
α-naphtoyloxynaphtoyl-méthylène camphre......	185	—104	1725	1750	–	1635
α-naphtoyl-3 camphre......	107	+190	–	–	1672	1615
Acétyloxyméthylène camphre................	130/15	+ 84	1720	1750	–	1650
Acétyl-3 camphre.........	117/15	+ 65	{ 1745 ; 1704 }	–	1678	1621

DÉRIVÉS AZOÏQUES. — Nous avons déjà fait remarquer (1) que la présence d'un groupement attracteur sur le carbone 3 du camphre accroissait encore la mobilité de l'hydrogène restant. Cette labilité permet notamment la substitution par le groupement azoïque.

Il suffit de faire réagir un sel de diazonium sur le dérivé acylé ou aroylé, en solution aqueuse alcaline ou hydroalcoolique, à une température ne dépassant pas 5°. Le produit jaune non recristallisé présentant toujours un pouvoir rotatoire et un point de fusion très différents de ceux obtenus après cristallisation dans l'éthanol, nous avons été amené à étudier l'action de quelques solvants. C'est ainsi que la cristallisation du produit brut dans un solvant non polaire (hexane, cyclohexane) conduit à un dérivé azoïque lévogyre tandis que la cristallisation du produit brut dans un solvant polaire (méthanol ou éthanol) conduit à un dérivé dextrogyre. Notons que le composé lévogyre chauffé dans l'éthanol se transforme en dextrogyre tandis que la transformation inverse s'est avérée impossible.

TABLEAU II

	Lévogyre		Dextrogyre	
	F (°C)	$[\alpha]_D$	F (°C)	$[\alpha]_D$
o-nitrophénylazo-3 benzoyl-3 camphre.........	158	— 3	160	+166
o-nitrophénylazo-3 naphtoyl-3 camphre........	151	— 27	176	+593
o-nitrophénylazo-3 acétyl-3 camphre..........	208	—180	208	+320
m-nitrophénylazo-3 benzoyl-3 camphre........	121	—533	–	–
m-nitrophénylazo-3 naphtoyl-3 camphre.......	128	—175	149	+659
m-nitrophénylazo-3 acétyl-3 camphre..........	95	— 94	110	+ 97
p-nitrophénylazo-3 benzoyl-3 camphre.........	139	—416	196	+733
p-nitrophénylazo-3 naphtoyl-3 camphre........	130	—230	175	+960
p-nitrophénylazo-3 acétyl-3 camphre..........	108	—263	244	+370

Les spectres infrarouges montrent la présence de trois bandes :

C=O camphre à 1750 cm^{-1} ;

C=O aroyl à 1675-1680 cm^{-1} et acyl à 1710 cm^{-1} ;

N=N entre 1500 et 1520 cm^{-1}.

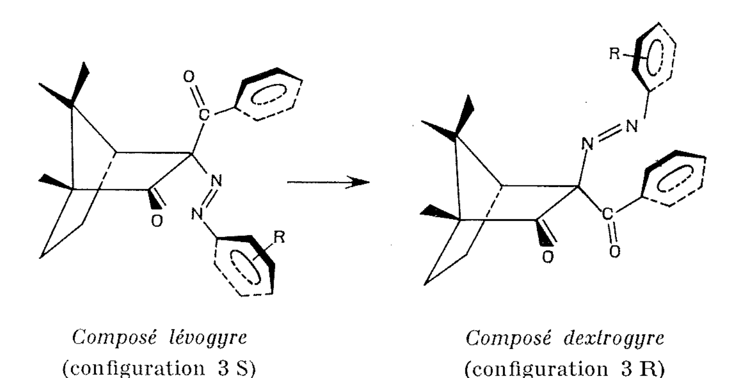
Les spectres ultraviolets montrent la transition $n \rightarrow \pi^*$ du chromophore azoïque à $\lambda_{max} = 420\text{-}450$ nm, $100 < \varepsilon < 450$, suivie d'une bande complexe de transfert électronique cachant la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle.

Une étude RMN réalisée sur un couple de dérivés montre qu'il s'agit bien de deux diastéréoisomères [7]. Ce spectre présente en outre un couplage virtuel sur le signal du proton 4 en tête de pont.

Configuration. — Le système

```
 /C—C— (R ou Ar)
/  ‖  ‖
\  ‖  O
 \ ‖
  C—OH
```

étant plan, on conçoit que dans un premier temps la fixation du groupement azoïque se fasse en *endo* par rapport au bicycle du camphre car l'encombrement y est moindre. Le groupement acyle ou aroyle se situerait en *exo* c'est-à-dire du côté du pont isopropylidénique. Cette configuration R pour le dérivé acylé et S pour les dérivés aroylés correspondrait au diastéréoisomère lévogyre. Par chauffage de la solution alcoolique, le groupement azoïque migrerait en *exo* avec obtention d'un diastéréoisomère dextrogyre plus stable de configuration S pour le composé acylé et R pour le composé aroylé. Il est à remarquer qu'un chauffage à sec ne provoque pas cette épimérisation.



Composé lévogyre (configuration 3 S)

Composé dextrogyre (configuration 3 R)

Si nous comparons la stabilité des azoïques aroylés nous pouvons dire que les dérivés du naphtoylcamphre sont plus stables dans leur état final (configuration R) que leurs homologues du benzoylcamphre.

C'est ainsi que l'*o*-nitrophénylazo-3 benzoyl-3 camphre n'a pu être isolé sous forme S qu'en le préparant à basse température (—30°). Par contre le *m*-nitrophénylazo-3 benzoyl-3 camphre n'a pas pu être obtenu sous la forme dextrogyre malgré un chauffage très prolongé dans un solvant polaire. L'encombrement différent des substituants $CO-CH_3$, $CO-C_6H_5$, $CO-C_{10}H_7$, ne semble pas jouer un rôle important car si la position *exo* est certes la plus encombrée, les dérivés lévogyres du naphtoylcamphre devraient être difficiles à obtenir ce qui n'est pas le cas.

L'épimérisation paraît d'autant plus facile que les deux substituants du carbone 3 ont un encombrement voisin. C'est ainsi que le phénylazobenzoyl-3 camphre s'isomérise avec une extrême facilité.

Signalons enfin que seuls jusqu'ici les dérivés acylés ou aroylés ont permis l'obtention d'azoïques diastéréoisomères. En effet l'action des sels de diazonium sur des dérivés du camphre présentant un autre groupement attracteur en 3 tel CN, CONHR ou Ar conduit exclusivement à un dérivé azoïque dont le groupement $-N=N-$ se situe en *endo* par rapport au bicycle du camphre.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) P. Bedos et C. Bertrand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 498.
(2) M. O. Forster, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 1531.
(3) L. Palfrey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 1539.
(4) J. Sotiropoulos, *Thèse de Doctorat ès-sciences*, Toulouse, 1968.
(5) H. Baubigny, *Ann. Chim. Phys.*, 19, 1870, p. 221.
(6) J. W. Bruhl, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 761.
(7) J. Parello, C. Bertrand et P. Bedos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5034.

Laboratoire de Chimie des Terpènes
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure et la configuration de trois polysulfures dérivés du dimercaptométhylène-3 camphre.* Note (*) de M. **Jean Sotiropoulos** et Mlle **Anne-Marie Lamazouère**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des moments dipolaires et des absorptions dans l'infrarouge et l'ultraviolet nous ont permis de préciser la configuration de trois polysulfures préparés [1] à partir du dimercaptométhylène-3 camphre [2].

(I) $n = n' = 1$: [di (bornanonylidène-3')]-2.4 dithiète-1.3
$[\alpha]_D + 366°$; F 228°;

(II) $n = 1, n' = 2$: [di (bornanonylidène-3')]-2.5 trithiole-1.3.4
$[\alpha]_D + 410°$; F 230°;

(III) $n = n' = 2$: [di (bornanonylidène-3')]-3.6 tétrathiinne-1.2.4.5
$[\alpha]_D + 678°$; F 210°.

La structure de ces composés est conforme aux analyses, aux masses moléculaires ainsi qu'aux spectres d'absorption dans l'infrarouge.

D'autre part l'aspect symétrique de ces molécules a été mis en évidence, en infrarouge, par une seule bande $\nu_{C=O}$ et une seule bande $\nu_{C=C}$ pour les deux systèmes conjugués et en résonance magnétique nucléaire par des spectres présentant un seul signal relatif à deux groupements méthyle du noyau du camphre symétriquement disposés.

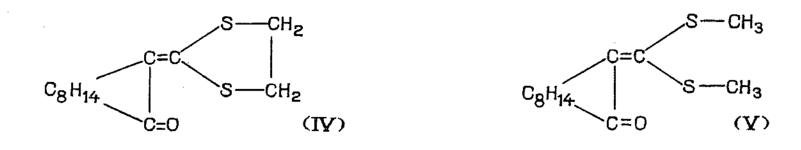
Dès l'abord, deux configurations peuvent être envisagées pour ces polysulfures suivant que les deux groupements carbonyle sont situés d'un même côté ou de part et d'autre des liaisons éthyléniques des deux systèmes conjugués.

Fig. 1

La position relative des deux groupements carbonyle a été déterminée par la mesure *des moments dipolaires*.

(I) : $\mu_D = 5,84$; (II) : $\mu_D = 6,44$; (III) : $\mu_D = 4,37$.

Comparés à ceux de deux composés possédant le même système conjugué $O{=}C{-}C{=}C\langle^{S-}_{S-}$, à savoir le (dithiolanne-1'.3' ylidène-2')-3 camphre (IV) avec $\mu_D = 3{,}51$ et le [bis (méthylthio) méthylène]-3 camphre (V) avec



$\mu_D = 3{,}25$, les moments dipolaires des polysulfures (I) et (II) ont montré, par leurs valeurs élevées, que les deux groupements carbonyle sont d'un même côté des liaisons éthyléniques (*fig.* 1 *b*). Dans le cas contraire, ces moments dipolaires auraient été voisins de zéro. Par contre, le moment dipolaire du tétrasulfure $\mu_D = 4{,}37$ (III) nous incite à penser que le produit isolé pourrait être un mélange de deux isomères *a* et *b*. Pour l'instant, la séparation n'a pu être réalisée.

Enfin, deux configurations (*fig.* 2 *c* et *d*) restaient compatibles avec le moment dipolaire expérimental du [di (bornanonylidène-3')]-2.5 trithiole-1.3.4 (II).

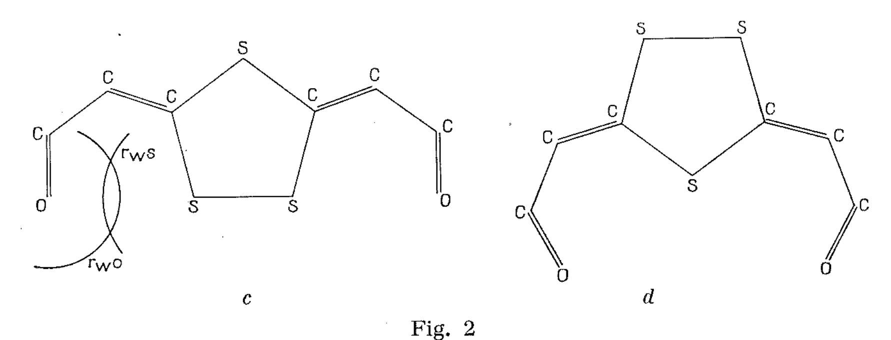


Fig. 2

Ce moment, $\mu_D = 6{,}44$, étant supérieur à celui du disulfure (I), il est très probable que les groupements carbonyle ont une orientation proche du parallélisme dans le trisulfure et ceci en conformité avec la figure *c*.

En ultraviolet, le système conjugué de ces polysulfures présente une ou deux bandes de transfert électronique :

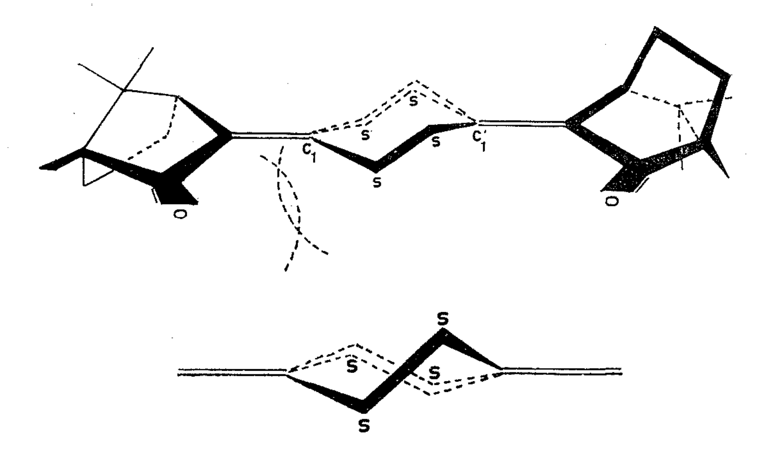
	(I)	(II)	(III)
λ_{max} (nm)............	364	–	350
ε....................	16 500	–	8 000
λ_{max} (nm)............	343	329	300
ε....................	35 000	24 000	14 000

et *en infrarouge* deux fréquences $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$:

	(I)	(II)	(III)
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})............	1695	1695	1692
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})............	1590	1540	1560

Notons tout d'abord, la diminution de l'absorptivité (ε) et donc de la conjugaison quand on passe du disulfure au trisulfure puis au tétrasulfure. Ceci peut être expliqué *en partie* par la moindre participation des doublets libres des atomes de soufre à la conjugaison lorsque l'ensemble du système conjugué s'écarte de la planéité.

C'est le cas de la molécule de tétrasulfure dans laquelle l'hétérocycle central étant soit sous forme chaise, soit sous forme twist, le recouvrement des orbitales des paires libres d'électrons avec l'orbitale $p\,\pi$ des carbones C_1 et C'_1 est moins important que dans le système conjugué du disulfure parfaitement plan.



De plus, les croquis à l'échelle des molécules (II) et (III) (à partir des modèles Dreiding) ont révélé des empêchements stériques tels, entre les atomes de soufre et d'oxygène, qu'ils impliquent, en raison de la rigidité du noyau du camphre, une torsion des liaisons éthyléniques.

Cette torsion, détruisant en partie la planéité du système conjugué, contribue à la diminution sensible des coefficients d'absorption. Seule la molécule de disulfure (I) ne présente pas cet empêchement stérique (voir *fig.* 3).

En absorption infrarouge, l'abaissement exceptionnel des fréquences des vibrations C=O et C=C par rapport aux fréquences des mêmes vibrations dans le spectre des produits α, β-éthyléniques dérivés du camphre tels que le chlorométhylène-3 camphre (fréquences situées à 1724 et 1639 cm^{-1}) met aussi en évidence la participation des atomes de soufre à la conjugaison.

Une contradiction, qui n'est cependant qu'apparente, existe entre l'abaissement de la fréquence $\nu_{C=C}$ et la diminution des coefficients d'absorption des bandes de transfert électronique quand on passe du disulfure au trisulfure puis au tétrasulfure.

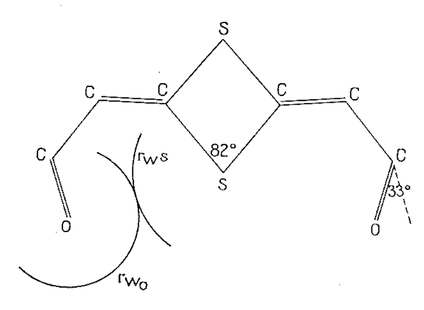


Fig. 3

En effet, nous pensons qu'en infrarouge, la torsion de la liaison éthylénique d'un système conjugué doit se traduire par deux effets :

— diminution de la délocalisation provoquant un glissement de la bande $\nu_{C=C}$ vers les hautes fréquences,

— diminution du caractère de double liaison avec un glissement vers les basses fréquences.

Le sens du déplacement de la bande correspondant à la vibration C=C est donc tributaire des intensités respectives de ces deux effets.

La mise en évidence, dans ce cas, de la relation existant entre l'importance de l'empêchement stérique, lié ici à la tension de l'hétérocycle, et les déplacements de la bande $\nu_{C=C}$ en infrarouge semble confirmer l'hypothèse de la torsion de la double liaison que nous avons plusieurs fois signalée [(2), (3)].

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) A.-M. Lamazouère *Thèse*, Toulouse, juin 1972, n° 500.

(2) A.-M. Lamazouère, J. Sotiropoulos et P. Bedos, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 186.

(3) J. Sotiropoulos, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1727.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de vinylogues de sels d'amidinium nitrés ou halogénés sur le carbone 2 et d'aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals.* Note (*) de M. **Alain Reliquet**, Mme **Françoise Reliquet-Clesse** et M. **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Les vinylogues de sels d'amidinium nitrés sur le carbone 2 s'obtiennent par action directe de HNO_3 sur les sels de N-(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium. Les vinylogues bromés ou chlorés en position 2 s'obtiennent par action du NBS sur les aminopropénimines bases ou encore par condensation d'amines sur les aryl-3 halogéno-2 méthylthio-3 propénals. Enfin, comme les méthylthio-3 propénals, les amino-3 propénals se broment sur le carbone 2.

1. Dans l'anhydride acétique, l'acide nitrique ([1]) substitue les vinylogues de sels d'amidinium (I) [([2]), ([3])] sur le carbone 2 conduisant aux sels de N-(alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium (II) (tableau I) :

$$\mathrm{Ar{-}C(NR_2){=}CH{-}CH{=}\overset{+}{N}R'_2}\ \text{(I)}\ \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{HNO_3}\ \mathrm{Ar{-}C(NR_2){=}C(NO_2){-}CH{=}\overset{+}{N}R'_2}\ \text{(II)}$$

Tableau I

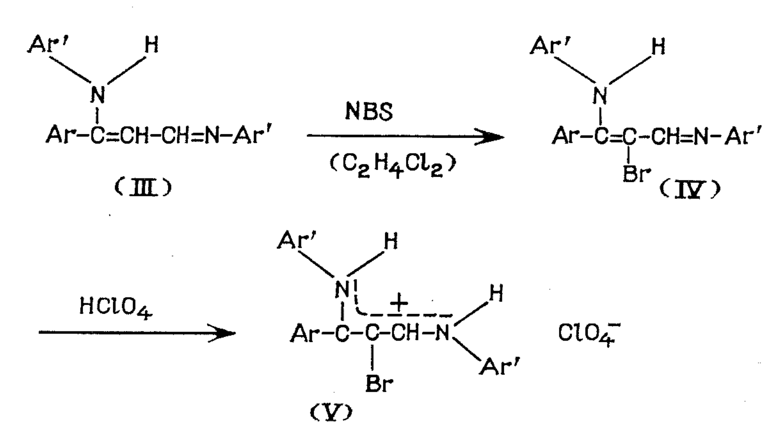
Perchlorates de N-(alkylamino-3 p-anisyl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium

$$\mathrm{p{-}CH_3OC_6H_4{-}C(NR_2){=}C(NO_2){-}CH{=}\overset{+}{N}R'_2\ \ ClO_4^-}\ \text{(II)}$$

NRR	NR'R'	F (°C)	Rdt %
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	178-180	43
»	N (cycle)	189-191	41
N (cycle)	$N(CH_3)_2$	189-191	47

2. L'halogénation directe des vinylogues de sels d'amidinium selon la référence ([1]) étant nulle ou faible, nous avons eu recours soit à l'halogénation des imines correspondantes, soit à des synthèses indirectes.

Les N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimines (III) [4] opposées au N-bromosuccinimide, dans le dichloro-1.2 éthane, fournissent les N-aryl aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénimines (IV) puis les perchlorates correspondants (V). Les rendements en (IV) et (V) sont de l'ordre de 20 à 30 % (tableau II) :



La N-*p*-tolyl *p*-anisyl-1 diméthylamino-3 propénimine [5] bromée dans les mêmes conditions, avec un rendement faible, conduit après traitement par l'acide perchlorique, au sel (VI) (Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, F 238-240°, Rdt 9 %) :

p-$CH_3C_6H_4$(H)N–C(Ar)–C(Br)–CH–N(CH_3)(CH_3) $^+$ ClO_4^-

(VI)

Le *p*-anisyl-3 méthylthio-3 propénal (VII) [6] est facilement bromé en position 2 (Rdt 100 %) :

$$\text{p-}CH_3OC_6H_4\text{–}C(SCH_3)\text{=CH–CHO} \xrightarrow[(C_2H_4Cl_2)]{\text{NBS}} \text{p-}CH_3OC_6H_4\text{–}C(SCH_3)\text{=}C(Br)\text{–CHO}$$

(VII) (VIII)

L'aldéhyde bromé (VIII), purifié par chromatographie sur alumine, est isolé sous forme d'huile. Il a été identifié par RMN.

(VIII) réagit sur les arylamines primaires, en solution dans l'acide acétique, et conduit aux imines (IV) puis aux sels (V) :

$$\text{(VIII)} \xrightarrow[(CH_3COOH)]{Ar'NH_2} \text{(IV)} \xrightarrow{HClO_4} \text{(V)}$$

Les homologues chlorés (IX) et (X) des composés (IV) et (V) ont été obtenus après chloration par le chlorure de sulfuryle, en solution benzénique, du *p*-anisyl-3 méthylthio-3 propénal (VII). L'aldéhyde chloré, instable, n'a pas été purifié; par réaction avec l'aniline, il fournit (IX) salifié en (X) (tableau II) :

TABLEAU II

N-aryl p-anisyl-3 arylamino-3 halogéno-2 propénimines et leur perchlorates

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}C(NHAr')\text{=}C(X)\text{-}CH\text{=}N\text{-}Ar' \xrightarrow{HClO_4} [p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}C(NHAr')\text{-}C(X)\text{-}CH\text{-}NHAr']^{+}\ ClO_4^{-}$$

(IV) : X = Br
(IX) : X = Cl

(V) : X = Br
(X) : X = Cl

Ar′	X	F (°C) Base	F (°C) Sel
C_6H_5	Br	141-143	207-209
C_6H_5	Cl	148-150	214-216
p-$CH_3C_6H_4$	Br	—	193-196
p-$CH_3C_6H_4$	Cl	—	201-204

3. L'action du N-bromosuccinimide sur les *p*-anisyl-3 arylamino-3 propénals (XI) [7] permet d'obtenir les *p*-anisyl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals (XII) :

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}C(NHAr')\text{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow[(C_2H_4Cl_2)]{NBS} p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}C(NHAr')\text{=}C(Br)\text{-}CHO$$

(XI) (XII)

Anilino-3 *p*-anisyl-3 bromo-2 propénal : F 136°, Rdt 75 %.
p-Anisyl-3 bromo-2 *p*-toluidino-3 propénal : F 171-177°, Rdt 44 %.

(*) Séance du 19 février 1973.

[1] J. KUCERA et Z. ARNOLD, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 32, 1967, p. 1704.
[2] F. CLESSE, A. RELIQUET et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1049.
[3] A. RELIQUET, F. CLESSE et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2198.
[4] A. RELIQUET et F. RELIQUET-CLESSE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 689.
[5] A. RELIQUET et F. RELIQUET-CLESSE, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 429.
[6] F. CLESSE et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 326.
[7] A. RELIQUET et F. RELIQUET-CLESSE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1313.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Basicité de cétones aromatiques α, β-insaturées.*
Note (*) de MM. **Daniel Beaupère, Jean-Paul Seguin** et **Jean-Pierre Doucet**, présentée par M. Henri Normant.

La basicité de cétones aromatiques α, β-insaturées est évaluée à l'aide des déplacements de bande $\Delta\nu_{OH}$ relevés dans l'association de ces composés avec le phénol. Une relation linéaire est établie entre ces $\Delta\nu_{OH}$ et les pK_{BH^+} mesurés en milieu sulfurique.

L'interprétation à l'aide de modèles théoriques des effets de substitution dans des cétones aromatiques α, β-insaturées [objets de travaux récents ([1]), ([2]), ([3])] nous a conduits à rechercher pour ces systèmes des informations sur la distribution électronique autour du carbonyle.

Dans ce but une évaluation quantitative de la basicité de ce groupement a été entreprise par l'étude de l'association de ces cétones avec un même donneur de proton : le phénol. Nous nous sommes référés au déplacement de la vibration de valence ν_{OH} du phénol lors de son association avec le composé carbonylé.

$$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH\ \text{libre}} - \nu_{OH\ \text{associé}}.$$

L'intérêt de ce déplacement de bande dans la détermination des paramètres thermodynamiques de l'association a été établi par ailleurs ([4]).

Dans cette Note préliminaire, nous examinons la concordance entre ces mesures de basicité et les constantes d'équilibre de protonation (pK_{BH^+}) en milieu (acide sulfurique + eau).

Une telle comparaison a déjà été abordée par Noyce et Jorgenson ([5]) qui ont établi une relation linéaire (Δν, pK) pour huit composés de même structure (chalcones) regroupés à deux exceptions près dans un intervalle de variations des pK_{BH^+} très réduit (1,5 unités pK). Nous nous sommes proposés d'examiner la validité d'une telle approche sur une population plus étendue (composés du type I et II) lorsque *la structure de la chaîne conjuguée* et la *nature des substituants* varient très largement :

(I) $X{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}R$ (*trans*)

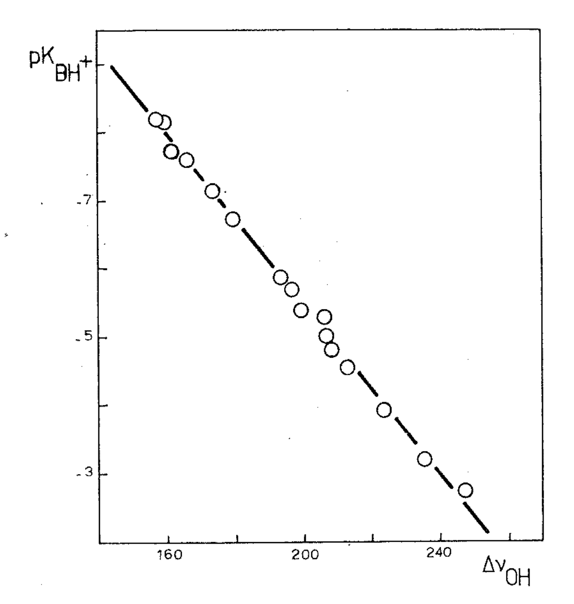
(II) $X{-}C_6H_4{-}C({=}O){-}R'$

avec
- X = NO_2, Cl, H, Me, OMe
- R = *t* Bu, *p* OMe C_6H_4
- R′ = *t* Bu, C_6H_5, *p* MeC_6H_4—CH=CH

Résultats expérimentaux. — L'examen à différentes températures de la bande large correspondant à la vibration de valence $\nu_{OH\ \text{associé}}$ (3 400 cm^{-1} environ) semble confirmer l'hypothèse d'une superposition des bandes dues à deux complexes attribuables, selon Fritzsche [([6]), ([7])], à l'association des électrons *n* et π du carbonyle avec le phénol.

Nos résultats sont relatifs à un déplacement $\Delta\nu_{\text{« global »}}$ (mesuré sur le maximum d'absorption à 20° de la bande $\nu_{\text{OH associé}}$). Ils caractérisent seulement une aptitude « globale » du carbonyle à la complexation.

Les constantes d'équilibre de protonation ont été mesurées par spectrophotométrie ultraviolette selon les techniques habituelles (8).



Relation $\Delta\nu_{\text{OH}}$ — pK_{BH^+}.

Bien que les valeurs des pK_{BH^+} ne caractérisent pas de vraies constantes thermodynamiques d'équilibre mais plutôt des valeurs de H_0 à demi-protonation, il a été établi qu'elles donnent, à l'intérieur d'une série homologue, une représentation quantitative correcte des basicités (9).

Les résultats du tableau indiquent l'existence d'une corrélation linéaire entre les $\Delta\nu_{\text{OH}}$ et les pK_{BH^+} :

$$pK_{\text{BH}^+} = 0{,}062\ \Delta\nu_{\text{OH}(\text{cm}^{-1})} - 17{,}81;$$

Coefficient de corrélation : 0,995 pour 16 points.

Nous avons vérifié en particulier que les points figuratifs des 4 et 4'-chalcones citées par Noyce et Jorgenson (5) ou étudiées par ailleurs isolément au niveau des pK_{BH^+} et des $\Delta\nu$ (10), se placent sur cette corrélation; exception faite pour la *cis*-nitro-4 chalcone, seul composé *cis* de la série. L'écart relevé pour ce point est d'ailleurs responsable de la variation de pente entre la corrélation ($\Delta\nu$, pK) établie ici et la relation proposée antérieurement par Noyce et Jorgenson (5) : respectivement 0,062 et 0,044 environ, si tous les pK sont ramenés à l'échelle H_0 de Jorgenson et Hartter (11).

TABLEAU

Résultats expérimentaux

Accepteur de proton	$\Delta\nu_{OH}$ (cm^{-1})	pK_{BH^+} (*)
C_6H_5—CO—*t* Bu	160	—8,16
p MeC_6H_4—CO—*t* Bu	166	—7,60
p $OMeC_6H_4$—CO—*t* Bu	174	—7,15
p ClC_6H_4—CO—*t* Bu	158	—8,20
p $OMeC_6H_4$—CO—C_6H_5	206	—5,28
p $NO_2C_6H_4$—CO—C_6H_5	162	—7,74
C_6H_5—CH=CH—CO—*t* Bu	197	—5,72
p MeC_6H_4—CH=CH—CO—*t* Bu	200	—5,39
p $OMeC_6H_4$—CH=CH—CO—*t* Bu	208	—4,75
p ClC_6H_4—CH=CH—CO—*t* Bu	194	—5,90
p $NO_2C_6H_4$—CH=CH—CO—*t* Bu	180	—6,74
p MeC_6H_4—CH=CH—CO—*p* MeC_6H_4	223	—4,06
p MeC_6H_4—CH=CH—CO—*p* $OMeC_6H_4$	236	—3,20
p MeC_6H_4—CH=CH—CO—*p* ClC_6H_4	207	—5,02
p $OMeC_6H_4$—CH=CH—CO—*p* $OMeC_6H_4$	248	—2,82
p ClC_6H_4—CH=CH—CO—*p* $OMeC_6H_4$	223	—3,87

$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH\ libre} - \nu_{OH\ associé}$

exprimé en cm^{-1}, mesuré dans le tétrachlorure de carbone avec une concentration en phénol de 0,02 M et une concentration en cétone de 0,2 M.

(*) Tous les pK_{BH^+} sont ramenés à l'échelle d'acidité de Jorgenson et Hartter [11].

La qualité de cette représentation (coefficient de corrélation : 0,995), ainsi que l'intervalle de réactivité couvert (5,4 unités pK), regroupant une trentaine de composés répartis en sept structures du type indiqué, confirment l'intérêt des mesures de déplacement de bande $\Delta\nu_{OH}$ comme évaluation de la basicité.

L'extension de cette relation à des systèmes conjugués soumis à de fortes contraintes stériques et l'analyse des effets de substitution relevés au niveau des $\Delta\nu_{OH}$ sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 26 février 1973.

[1] W. F. WINECOFF et D. W. BOYKIN, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 674.
[2] M. L. ASH, F. L. O'BRIEN et D. W. BOYKIN, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 106.
[3] J. P. DOUCET, B. ANCIAN et J. E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 188.
[4] G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 936.
[5] D. S. NOYCE et M. J. JORGENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4312.
[6] H. FRITZSCHE, *Acta Chim. Hung.*, 40, 1964, p. 31.
[7] H. FRITZSCHE, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 799.
[8] K. YATES et B. F. SCOTT, *Can. J. Chem.*, 41 (9), 1963, p. 2320.
[9] E. M. ARNETT, R. P. QUIRK et J. W. LARSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3977.
[10] S. V. TSUKERMAN, Y. N. SUROV et V. F. LAVRUSHIN, *Zh. Obshch Khim.*, 37, 1967, p. 364.
[11] M. J. JORGENSON et D. R. HARTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 878.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Picardie,
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement du système bicyclique-*(5.1.0) *octadiénique-*2.4 *en milieu acide.* Note (*) de Mme **Brigitte Decock-Le Révérend**, MM. **Marc Durand** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Henri Normant.

Le présent travail étudie l'influence de la substitution sur le réarrangement du squelette bicyclique de trois carbinols — les bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 carbinols primaire, secondaire et tertiaire — dans les conditions de déshydratation acidocatalysée des alcools. Par ailleurs, la fixation des carbènes sur la double liaison 1.2 du tropilidène est confirmée ainsi que la configuration *exo* de l'adduct obtenu.

Nous avons montré que le bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 carbinol (1) se déshydrate en présence d'acide chlorhydrique dilué avec ouverture du cycle propanique en donnant le mélange des vinyl-1 et -2 tropilidènes entre autres produits [1].

Nous n'avons pas encore réussi à séparer ces deux produits, mais nous avons pu isoler du mélange brut un troisième produit, le vinyl-7 tropilidène, à l'état de pureté par chromatographie en phase gazeuse préparative. Nous avons ainsi constaté son identité avec le même produit déjà obtenu par synthèse magnésienne [2].

CH_2OH (1) —H^+→ (5) $CH=CH_2$; 2, 1, 7

substitution en 1 : 48 %
2 : 32 %
7 : 20 %
rdt global : 40 %

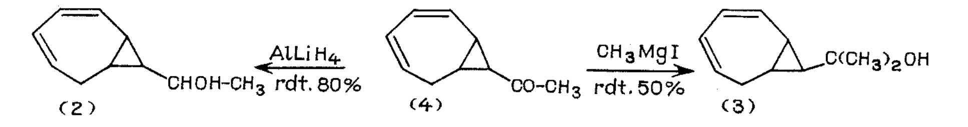
L'étude de l'influence de la substitution du groupe alcool sur la transposition présente un intérêt certain, aussi avons-nous préparé les alcools secondaire et tertiaire correspondants : les bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 méthyl et diméthyl carbinols [respectivement (2) et (3)].

Préparation des carbinols (2) et (3). — Bien que nous ayons déjà synthétisé l'alcool (2) à partir du carbométhoxy-8 bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 [3], nous avons préféré le préparer par une voie beaucoup plus rapide passant par la bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 méthylcétone (4), produit nouveau à notre connaissance, présentant l'avantage de conduire en une étape soit à l'alcool secondaire (2), soit à l'alcool tertiaire (3).

L'addition de la diazoacétone [4] sur le tropilidène, catalysée par le sulfate de cuivre anhydre [5], mène à la cétone (4).

+ $N_2CH-CO-CH_3$ —$CuSO_4$ anh., rdt. 50 %→ N_2 ↗ + $CO-CH_3$ (4)

Celle-ci conduit respectivement aux alcools secondaire et tertiaire selon les réactions suivantes :



La structure de la cétone (4) est justifiée par les faits suivants :

— Le spectre RMN de (4) présente un multiplet complexe de $\tau = 3{,}7$ à $4{,}5.10^{-6}$ correspondant aux quatre protons vinyliques, multiplet comparable à celui du carbométhoxy-8 bicylo-(5.1.0) octadiène-2.4 que nous avions étudié [(1), (6)].

— La cétone (4) réagit avec l'anhydride maléique pour donner un produit d'addition de Diels et Alder $C_{14}H_{14}O_4$.

Analyse : calculé %, C 68,28; H 5,73; trouvé %, C 68,26; H 5,77. Rdt 80 %; F 320°C, avec décomposition.

— Le spectre RMN de (4) présente, par ailleurs, un triplet centré à $\tau = 7{,}52.10^{-6}$ correspondant au proton cyclopropanique porté par le carbone en α du groupe carbonyle. La constante de couplage J = 4,5 c/s indique que cet hydrogène est en *trans* des deux autres hydrogènes cyclopropaniques et donc que la structure obtenue est *exo* (3). Une structure *endo* correspondrait à une constante de couplage supérieure à 7 c/s (7).

Bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 méthylcétone (4) : $\acute{E}_{0,1}$ 52°C; n_D^{20} 1,530.

Analyse pour $C_{10}H_{12}O$: calculé %, C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 80,89; H 8,35.

Bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 diméthylcarbinol (3) : $\acute{E}_{0,2}$ 58-59°C; n_D^{20} 1,515.

Analyse pour $C_{11}H_{16}O$: calculé %, C 80,44; H 9,82; trouvé %, C 80,17; H 9,68.

Transposition des carbinols (2) et (3) en milieu acide. — L'action de l'acide chlorhydrique dilué conduit, comme dans le cas de l'alcool primaire, à un mélange assez complexe duquel on peut isoler par distillation une fraction purement hydrocarbonée.

Cas de l'alcool secondaire (2). — La fraction hydrocarbonée pure répond à la formule moléculaire $C_{10}H_{12}$.

Analyse pour $C_{10}H_{12}$: calculé %, C 90,85; H 9,15; trouvé %, C 90,74; H 9,01.

La chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne SE 30, imprégnation 30 %, « Chromosorb » W 60/80, 5′ × 1/4″, T = 135°C, débit : 40 cm³/mn) permet d'obtenir à l'état de pureté deux fractions dont l'une contient deux corps, l'autre correspondant à un corps pur. L'étude par

spectroscopie RMN montre que la première est constituée par le mélange des (propène-1 yl)-1 et -2 tropilidènes (6-1 et 6-2) et l'autre par le (propène-1 yl)-7 tropilidène (6-7).

CHOHCH$_3$ —H^+→ (6-1), (6-2), (6-7)

Z = –CH=CH–CH$_3$ (e f g)
substitution à un hydrogène en 1, 2 ou 7

En effet, la région éthylénique des deux spectres présente les multiplets correspondants à ceux du tropilidène ([8]) auxquels viennent s'ajouter les signaux de résonance des protons propényliques. De plus, les rapports : intégration des signaux éthyléniques/intégration des signaux aliphatiques de 7/5 et 8/4 respectivement pour la première et deuxième fraction montrent que la première correspond à un tropilidène substitué en position oléfinique, la deuxième à un tropilidène substitué en position 7.

En outre, dans le cas de la première fraction, nous observons à $\tau = 7{,}5.10^{-6}$ un doublet et à $\tau = 7{,}8.10^{-6}$ un triplet correspondant respectivement à H_d de (6-1) et (6-2). Le rapport d'intégration de ces deux signaux permet d'établir que le pourcentage de (6-1) et (6-2) est de 85/15.

Cas de l'alcool tertiaire (3). — La fraction hydrocarbonée répond à la formule moléculaire $C_{11}H_{14}$.

Analyse pour $C_{11}H_{14}$: calculé %, C 90,35; H 9,65; trouvé %, C 90,38; H 9,58.

La C. P. G. préparative permet d'obtenir directement deux corps purs identifiés par RMN comme étant les (méthyl-2 propène-1 yl)-1 et -7 tropilidènes et par conséquent d'obtenir une valeur approchée des proportions relatives sur le chromatogramme analytique.

C(CH$_3$)$_2$OH —H^+→ (7-1) et (7-7)

Z = –CH=C(CH$_3$ f)(CH$_3$ f)
substitution à un hydrogène en 1 ou 7.

La détermination de la structure des composés (7-1) et (7-7) a été faite comme précédemment par comparaison des spectres RMN avec celui du tropilidène et à partir des rapports d'intégration des différents signaux ([13]).

L'étude des chromatogrammes et des spectres RMN permet d'apprécier les proportions relatives des tropilidènes substitués dérivés des trois alcools (tableau).

TABLEAU

Tropilidènes substitués	Rdt global p. r. à l'alcool de départ (%)	Substitution en position (en %) 1	2	7
(5)	40	48	32	20
(6)	40	68	12	20
(7)	50	80	0	20

Ces résultats s'expliquent par un mécanisme analogue à celui proposé par J. D. Roberts et coll. (9) dans le cas du cyclopropylcarbinol. Il y a d'abord formation d'un carbocation classique résultant de la déshydratation qui, par ouverture du cycle propanique d'un côté ou de l'autre, engendre deux nouveaux carbocations qui donnent les trois alcényl-1, -2 et -7 tropilidènes par perte d'un proton. Ce proton peut se détacher d'un carbone vicinal à celui qui porte la charge ou d'un carbone éloigné. On explique ce dernier départ par une délocalisation de la charge positive selon un mécanisme invoqué par W. Kirmse (10) pour interpréter la formation des produits obtenus par M. Jones et coll. [(11), (12)] à partir du carbène bicyclique correspondant.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) R. B. DRAN et B. T. LE RÉVÉREND-DECOCK, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1036.
(2) K. B. KING et F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3593.
(3) R. DRAN, B. DECOCK-LE RÉVÉREND et M. POLVECHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2114.
(4) F. ARNDT et J. AMENDE, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1122.
(5) *Carbene Chemistry*, W. Kirmse, Academic Press, London, New York, 1, 1971, p. 313 et 341.
(6) B. DECOCK-LE RÉVÉREND, *Thèse de Spécialité*, Lille, 1970.
(7) J.-L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1040.
(8) *High Resolution NMR spectra catalog*, Varian Associates, 1, n° 158, 1962.
(9) M. C. CASERIO, W. H. GRAHAM et J. D. ROBERTS, *Tetrahedron*, 10, 1960, p. 171.
(10) *Carbene, carbenoide und carbenanalog*, W. Kirmse, Verlag Chemie, 1969, p. 162.
(11) M. JONES Jr et St. D. REICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3935.
(12) M. JONES Jr, St. D. REICH et L. T. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3118.
(13) Les données relatives aux spectres de RMN et l'interprétation seront exposées dans une publication ultérieure.

Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres, Université des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction électrochimique de dérivés α-pyroniques.* Note (*) de M. **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction électrochimique a été essayée sur les phényl (ou méthyl)-6 hydroxy (ou méthoxy)-4 pyrones-2. Suivant la nature du substituant et le potentiel de réduction on peut observer soit une non réduction, soit la réduction d'une seule double liaison, avec ou sans duplication, soit la réduction totale du cycle pyronique suivie d'une hydrogénolyse de la fonction lactone, et parfois du groupement méthoxy.

Nous avons étudié la réduction électrochimique des phényl (ou méthyl)-6 hydroxy (ou méthoxy)-4 pyrones suivantes :

A. Le dérivé **1** (pK 5,95) ne donne pas de vague polarographique en milieu tamponné. On observe une vague en présence des ions K^+, Li^+ et R_4N^+.

Dans le composé **2** le substituant phényle abaisse le pK à 5,15 et en milieu tamponné on peut observer une vague ($5 < pH < 7$). En présence des ions K^+, Li^+ et R_4N^+ on note deux vagues (*voir* tableau).

Tableau

Valeurs de $E_{1/2}$ (Vs ECS); $C = 10^{-3}$ M.

dérivé	Milieu tamponné	K^+	Li^+	Bu_4N^+	Et_4N^+
1.	–	—1,665	—1,655	—1,77	—1,61
2.	—1,86	—1,62	—1,61 —2,10	—1,47 —2,0	—1,53 —2,01
3.	–	–	—2,10	–	—2,09
4.	—1,68	—1,67 —1,91	—1,695 —2,11	—1,62	—1,64 —1,82

La coulométrie effectuée sur la vague unique de **1** ou sur la première vague de **2** indique 1 F/mole, à condition d'opérer dans une cellule parfaitement symétrique. La seconde vague est à 2 F/mole.

Au cours de l'électrolyse préparative au potentiel du sommet de la première vague le spectre ultraviolet de la solution ne varie pas, on constate un dégagement d'hydrogène et en fin de réaction, après acidification, on récupère intégralement le produit de départ. Cette vague correspond donc seulement à la réduction des ions H_3O^+ provenant de la dissociation des acides faibles **1** et **2**.

Si on effectue la réduction du dérivé **2** au potentiel de la seconde vague on constate, dans le spectre ultraviolet, la disparition de la bande caractéristique du cycle pyronique à 319 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 271 nm. Si on acidifie le milieu cette bande se déplace à 240 nm. Après traitement de la solution on isole deux produits :

2e, $2H^{\oplus}$ (2ème vague)

+ ϕ $CH_2-CH_2-CH_{(\beta)}(OH)-CH_2-CO_2H$

2 **5** **6**

— *La phényl*-6 *dihydro*-5.6 *hydroxy*-4 *pyrone*-2, **5** ($C_{11}H_{10}O_3$), liquide visqueux, n_D^{20} 1,5370. Spectre ultraviolet : $\lambda_{EtOH}^{max} = 216$ nm (5 040) et 243 nm (2 320); $\lambda_{pH\,11}^{max} = 217$ nm (5 300) et 271 nm (4 200). Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 420 cm^{-1}, $\nu_{CO\ lactone}$ 1720-1710 cm^{-1}, $\nu_{C_3=C_4}$ 1620 cm^{-1}. Le spectre de RMN ([1]) indique que le phényle n'est plus conjugué, car il sort sous forme de singulet à 7,17.10^{-6} ($CDCl_3$).

— *Le phényl*-5 *hydroxy*-3 *pentanoïque*, **6** ($C_{11}H_{14}O_3$), F 132° (éther) [Litt. F 130° ([2])], pK 4,65. Spectre ultraviolet : $\lambda_{EtOH}^{max} = 221$ nm (525) et 260 nm (270) (noyau aromatique). Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 220 cm^{-1} et bandes multiples entre 2 900 et 2 600 cm^{-1} (OH acide), ν_{CO} 1680 cm^{-1}. Spectre de RMN (pyridine D 5) : proton acide à 9,47.10^{-6}, 5 protons à 7,28.10^{-6} (*s*), 1 proton (H_β) à 4,10.10^{-6} (*q*), 5 protons, dont celui de la fonction alcool entre 2,9 et 2,4.10^{-6}, 2 protons à 2,1.10^{-6} (*m*).

Cet acide provient de la réduction complète du cycle pyronique suivie d'une hydrogénolyse de la fonction lactone. Dans certaines conditions on peut obtenir presque exclusivement cet acide.

B. En polarographie, le dérivé méthoxylé **3** présente une vague à des potentiels très négatifs et seulement en présence des ions Li^+ et Et_4N^+. Le dérivé **4** est plus facilement réductible et présente soit une vague en milieu tamponné, soit deux vagues en présence des ions K^+, Li^+ ou R_4N^+. Toutes ces vagues sont à 2 F/mole.

Pour une électrolyse préparative sur le dérivé **3** les conditions sont difficiles car on est très près de la vague de décharge des ions de l'électro-

lyte support. On isole un résidu visqueux de *méthyl*-6 *dihydro*-5.6 *méthoxy*-4 *pyrone*-2, **7** (analogue à **9**), $C_7H_{10}O_3$, n_D^{21} 1,5060. Spectre ultraviolet : λ_{EtOH}^{max} = 220 nm (1750) et 234 nm (2 450), caractéristique d'un éther vinylique [3]. Spectre infrarouge : $\nu_{CO\ lactone}$ 1710-1720 cm^{-1}, $\nu_{C_3=C_4}$ 1620 cm^{-1}. Le spectre de RMN est difficile à exploiter, on note cependant la conservation du groupement $O-CH_3$ à 3,3.10^{-6} (*s*).

Au cours de la réduction du dérivé **4** on a constaté une grande stabilité du radical anion intermédiaire.

Si on opère au potentiel $E_{1/2}$, la vitesse de duplication de ce radical anion est plus grande que la vitesse de réduction et on obtient quantitativement la *bis* 6 : 6′ *phényl*-6 *dihydro*-5.6 *méthoxy*-4 *pyrone*-2, **8** ($C_{24}H_{22}O_6$), F 260° (EtOH). Spectre ultraviolet : λ_{EtOH}^{max} = 214 nm (9 200) et 241 nm (6 000). Spectre infrarouge : $\nu_{CO\ lactone}$ 1715 cm^{-1}; $\nu_{C_3=C_4}$ 1632 cm^{-1}. Spectre de RMN ($CDCl_3$) : 5 protons à 7,15.10^{-6} (*s*), 3 protons à 3,60.10^{-6} (*s*), 1 proton à 4,97.10^{-6} (*d*, J = 2 Hz), 1 proton à 3,8.10^{-6} (deux doublets, J = 2 et 17 Hz), 1 proton à 2,74.10^{-6} (*d*, J = 17 Hz).

Si la réduction se fait au potentiel du sommet de la première vague, la vitesse de duplication est inférieure à la vitesse de réduction et à côté d'une très faible quantité du dérivé **8** on isole la *phényl*-6 *dihydro*-5,6 *méthoxy*-4 *pyrone*-2, **9** ($C_{12}H_{12}O_3$), F 119°. Spectre ultraviolet : λ_{EtOH}^{max} = 217 nm (7 710) et 239 nm (6 000). Spectre infrarouge : $\nu_{CO\ lactone}$ 1720 cm^{-1}, $\nu_{C_3=C_4}$ 1630 cm^{-1}. Spectre RMN ($CDCl_3$) 5 protons à 7,23.10^{-6}, 3 protons à 3,53.10^{-6} (*s*), 1 proton à 4,93.10^{-6} (*d*, J = 2 Hz), 2 protons entre 3,4 et 3,7.10^{-6} (*m*) et un proton à 2,73.10^{-6} (*d*, J = 17 Hz).

Si on opère la réduction de **4** au potentiel de la seconde vague on isole une faible quantité du dérivé **9** à côté d'une quantité importante de phényl-5 hydroxy-3 pentanoïque **6**. L'obtention de ce dernier dérivé indique que

la réduction est très complexe, car elle fait intervenir l'hydrogénation totale du cycle et l'hydrogénolyse de la fonction lactone et du groupement méthoxy.

La réduction électrochimique présente un réel intérêt pour la réduction sélective d'une seule double liaison dans les cycles pyroniques et nous poursuivons l'étude d'autres dérivés dans cette série.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur l'appareil « Varian T 60 » de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers; référence interne TMS.

(2) Fittig et Hofmann, *Annalen*, 283, 1894, p. 309.

(3) S. J. Rhoads et C. Pryde, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3212.

Équipe de Recherche
C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des diesters cycliques de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Pierre Charrier** et **Jean-François Brault**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs obtiennent les diesters cycliques de l'acide orthophosphorique par action de l'oxyde de triméthylamine anhydre sur les méthoxy-2 dioxaphospholannes et dioxaphosphorinannes-1.3.2. La méthode parait générale et conduit à d'excellents rendements.

Les diesters cycliques de l'acide orthophosphorique (I) s'obtenaient jusqu'ici par différentes méthodes [(1) à (8)] assez complexes, aucune ne paraissant générale.

$$\left(\rangle C\right)_n \langle O, O \rangle P(=O)—OH \quad (I) \qquad (CH_3)_3N{=}O \quad (II) \qquad \left(\rangle C\right)_n \langle O, O \rangle POCH_3 \quad (III) \qquad (n = 2, 3)$$

Si l'on fait agir en milieu acétone-acétonitrile l'oxyde de triméthylamine anhydre (II) sur les méthoxy-2 dioxaphospholannes et les méthoxy-2 dioxaphosphorinannes (III) en proportions stœchiométriques et en vase clos; on obtient après quelques heures de chauffage vers 60° un abondant précipité de sel de tétraméthylammonium (IV).

$$\left(\rangle C\right)_n \langle O, O \rangle P(=O)—O/N(CH_3)_4 \quad (IV) \qquad \left(\rangle C\right)_n \langle O, O \rangle P(=O)—O\,CH_3 \quad (V) \qquad (CH_3)_3N \quad (VI) \qquad (n = 2, 3)$$

Ce composé (IV) a pris naissance à la suite de deux réactions; l'une d'oxydation donnant naissance aux triesters (V), l'autre de quaternarisation de ce dernier par la triméthylamine libérée (VI) comme l'un de nous (9) l'a montré en de nombreuses circonstances à propos des phosphates acycliques.

Il est aisé de vérifier l'ordre de ces réactions. En effet, la première phase d'oxydation est rapide et l'on peut s'arrêter à l'ester (V) en opérant à froid et en chassant la triméthylamine dans le vide.

L'ester (V) isolé par distillation réagit sur la triméthylamine pour conduire à (IV).

Cette méthode d'accès aux esters cycliques (I) s'effectue avec de très bons rendements. Elle est commode par suite de la facilité d'accès aux composés (III) obtenus par action du trichlorure de phosphore sur le

TABLEAU

(*)	F (°C) ou décomposition	Rdt (%)	Diesters phosphoriques cycliques (I)	F (°C)	Équivalent Calc.	Équivalent Tr.
1...	Vers 195	78	–	–	–	–
2...	222-226	80,5	–	–	–	–
3...	Décomp. à 275	84	–	–	–	–
4...	296	91	–	–	–	–
5...	293-295 (décomp.)	89	O, O >P—OH, O	100-101	138	137,5
6...	250	75	Me; O, O >P—OH, O	60-65	152	154
7...	Décomp. vers 230	73	Me, Me; O, O >P—OH, O	75-82	166	168
8...	320 (décomp.)	77	Me, Me; O, O >P—OH, O	170-171	166	166,5
9...	Décomp. vers 325	89	HO—P(O) O, O … O, O P—OH (O)	310 (décomp.)	130	134

(*) Phosphates de tétraméthylammonium (IV) :

O, O >P—O/Me_4N, O — **1**

Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **2**

Me, Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **3**

Me, Me, Me, Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **4**

O, O >P—O/Me_4N, O — **5**

Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **6**

Me, Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **7**

Me, Me; O, O >P—O/Me_4N, O — **8**

Me_4N/O—P(O) O, O … O, O P—O/Me_4N (O) — **9**

diol puis par action du chlorure formé (VI) sur le méthanol. Elle paraît générale.

$$\left(\!>\!C\right)_n\!\!<\!\!\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} + PCl_3 \rightarrow \left(\!>\!C\right)_n\!\!<\!\!\begin{array}{c}O\\O\end{array}\!\!>\!P{-}Cl \qquad (n = 2,\ 3)$$

(VI)

Si l'on fait passer le sel (IV) sur une résine sulfonique acide (« Amberlite » IR 120 H) en vue de libérer l'acide (I); dans le cas des sels à cycle hexaatomique (**5** à **9** au tableau), on obtient aisément l'acide correspondant, sans hydrolyse comme le montre le titrage acidimétrique et le spectre RMP, alors que dans le cas des sels à cycle pentaatomique (**1** à **4** au tableau) on observe une hydrolyse partielle se traduisant par l'apparition d'une acidité faible.

Le tableau ci-avant présente les composés préparés.

Les sels de tétraméthylammonium (IV) sont tous hygroscopiques, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'acétone.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) J. P. Vives, A. Munoz, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2244.

(2) T. Ukita, K. Nagasawa et M. Irie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, p. 1373; M. Kainosho, A. Nakamura et M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 1713.

(3) R. D. Wilcox, G. Harris et R. S. Oslon, *Tetrahedron letters*, 57, 1968, p. 6001-6002; J. Mikolajczyk, J. Michalsky et A. Zwierzok, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1257.

(4) E. Cherbuliez, H. Probst et J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1377.

(5) J. Lecoq, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1902; J. Kimanoto, J. R. Cox et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4858.

(6) D. M. Brown, D. I. Magrath et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2708.

(7) H. G. Khorana, G. M. Tener, R. S. Wright et J. G. Moffat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 430.

(8) H. G. Khorana et G. Moffat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1194.

(9) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

Laboratoire de Chimie organique
du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine,
C. N. R. S.,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formyl-4 et acétyl-4 dioxolannes-1.3 : induction asymétrique; hydroxyalkyl-4 dioxolannes-1.3 : liaison hydrogène intramoléculaire.* Note (*) de MM. **Pierre Calinaud** et **Jacques Gelas**, présentée par M. Ivan Peychès.

Divers hydroxyalkyl-4 dioxolannes-1.3 sont obtenus soit par acétalisation du butanetriol-1.2.3, soit par réduction ou action de l'iodure de méthylmagnésium sur deux dioxolannes carbonylés. Dans le deuxième cas, on note l'influence d'une induction asymétrique. Les dioxolannes hydroxylés présentent des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Poursuivant l'étude des dioxolannes substitués en 4 par un groupement hydroxyalkyle ([1]), nous décrivons ici les résultats obtenus en ce qui concerne les composés **1** à **6**.

Le butanetriol-1.2.3 (±) *érythro* est obtenu par transhydroxylation de l'alcool crotylique *trans* au moyen de l'eau oxygénée en présence d'acide tungstique. Son acétalisation par l'acétone mène à un mélange de trois composés : le dioxolanne **1** *syn* (10 %) et les isomères *érythro* et *thréo* ([2])

Me–CH(OH)–CH(OH)–CH$_2$OH —Me$_2$CO→ 1 syn + 2E + 2T

D-Mannitol —1/ Me$_2$CO/ZnCl$_2$; 2/ Pb(OAc)$_4$→ 3 —MeMgI→ 2T

Me–C(=O)–C(Me)(OH)–CH$_2$OH —Me$_2$CO→ 4 —LiAlH$_4$→ 5E + 5T

4 —MeMgI→ 6

du dioxolanne **2** (**2** *E* : 84 % et **2** *T* : 6 %), ainsi que des traces du dérivé **2** *anti* dont la présence est due à l'existence d'une faible quantité de l'isomère *cis* dans l'alcool *trans* éthylénique de départ.

c*

Les isomères **2** *E* et **2** *T* ont été préparés par ailleurs par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dioxolanne **3** [lui-même obtenu à partir du D-mannitol selon Baer et Fisher ([3])]. Les pourcentages respectifs des isomères (**2** *E* : 76 % et **2** *T* : 24 %) traduisent l'influence d'une induction asymétrique dans la molécule. Ce fait est à rapprocher de la très récente observation de Meric et Vigneron ([4a]) qui ont obtenu un unique composé par action du bromure de phénylmagnésium sur le benzoyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3, ainsi que du résultat de Ohgo et coll. ([4b]) qui ont préparé les alcools *érythro* et *thréo* (53/47) dérivés du dioxolanne **3** par action du bromure de phénylmagnésium.

L'acétalisation par l'acétone de la méthyl-2 dihydroxy-1.2 butanone-3 [préparée selon Colonge et Vaginay ([5])] conduit au dioxolanne **4**. La réduction de ce dernier mène au mélange des isomères **5** *E* et **5** *T* dont les proportions respectives (60/40) indiquent l'influence d'une induction asymétrique.

Enfin, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le composé **4** conduit au dioxolanne **6**.

Spectres infrarouges ([6]). — Ils révèlent particulièrement la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans les composés **1**, **2**, **5** et **6** :

Spectres d'absorption infrarouge. Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire :

ν (cm^{-1})	**1**	**2** *E*	**2** *T*	**5** *E*	**5** *T*	**6**
$\nu_{OH\ libre}$	3 644	3 632	3 628	3 632	3 632	3 620
$\nu_{OH\ lié}$	3 598	3 593	3 588	3 583	3 581	3 573
$\Delta\nu$	46	39	40	49	51	47
$D_{lié}/D_{libre}$	1,92	2,36	5,50	1,64	4,82	4,75

Spectres de RMN ([7]) :

	Solvant	C-2	C-4	C-5	Groupement hydroxylé ou carbonylé porté par C-4	OH
1	CCl$_4$	2 *s* 1,33 ; 1,43 (6)	—	*m* 4,21 (2) ; *d* 1,21 (3)	*d* 3,56 (2)	*s* 3,23 (1)
2 *E*	DMSO	2 *s* 1,27 ; 1,31 (6)	—	*m* 3,36-4,03 (4) ; —	*d* ([b]) 1,10 (3)	*d* ([a]) 4,66 (1)
2 *T*	DMSO	2 *s* 1,25 ; 1,29 (6)	—	*m* 3,36-4,03 (4) ; —	*d* ([b]) 1,01 (3)	*d* ([a]) 4,58 (1)
4	CCl$_4$	*s* 1,38 (6)	*s* 1,30 (3)	2 *d* ([c]) 3,56 ; 4,27 (2)	*s* 2,18 (3)	—
5 *E*	DMSO	*s* 1,28 (6)	*s* 1,10 (3)	2 *d* ([c]) 3,46 ; 3,81 (2)	*d* ([d]) 1,06 (3)	*d* ([a]) 4,71 (1)
5 *T*	DMSO	*s* 1,20 (6)	*s* 1,18 (3)	2 *d* ([c]) 3,53 ; 3,88 (2)	*d* ([d]) 1,01 (3)	*d* ([a]) 4,56 (1)
6	DMSO	*s* 1,32 (6)	*s* 1,22 (3)	2 *d* ([c]) 3,55 ; 4,05 (2)	2 *s* 1,08 ; 1,11 (6)	*s* 4,08 (1)

([a]) 4,9 < $^3J_{HOCH}$ < 5,0; ([b]) J = 5,9; ([c]) 8,4 < J_{AB} < 8,6; ([d]) J = 6,5.

La discussion et la comparaison de tous ces résultats avec ceux déjà obtenus dans la série des dioxolannes-1.3, ainsi que les développements de l'étude de l'induction asymétrique dans ces molécules, feront l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) (*a*) P. Calinaud et J. Gelas, *Comptes rendus*, 273, Série C, 1971, p. 722; (*b*) *Ibid.*, 274, Série C, 1972, p. 1001.

(2) Dans cette Note nous nommons *érythro* (*E*) les isomères pour lesquels il est possible de faire coïncider dans l'espace les groupements comparables : H/H; OH/O-3; CH_2-5/Me pour **2** *E* et Me/Me; OH/O-3; CH_2-5/H pour **5** *E* (*cf.* formules dans l'espace).

(3) E. Baer et H. O. L. Fisher, *J. Biol. Chem.*, 128, 1939, p. 463.

(4a) R. Meric et J. P. Vigneron, *Bull. Soc. chem. Fr.*, 1973, p. 327.

(4b) Y. Ohgo, J. Yoshimura, M. Kono et T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 2957.

(5) J. Colonge et Y. Vaginay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3140.

(6) « Leitz » à réseaux; solutions M/100 dans CCl_4; pour les conditions techniques de la détermination de la position des raies ainsi que de leur absorption, se reporter à [1b].

(7) « Varian A 60 »; *s*, singulet; *d*, doublet; *m*, multiplet; les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million par rapport au TMS; l'intensité relative est entre parenthèses; les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

Groupe de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Clermont-Ferrand
et U. E. R. à dominante recherche,
Ensemble Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations d'oxamides, thiooxamides, dithiooxamides et de thiooxamates d'éthyle.* Note (*) de Mme **Josette Chavigny de Lachevrotière**, MM. **Jan Sandström** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques, déterminés en solution benzénique à 25°C, de divers oxamides, thiooxamides et dithiooxamides, ainsi que des thiooxamate et N-méthylthiooxamate d'éthyle, a permis de préciser la conformation des ces dérivés. L'effet du dioxanne sur les moments des composés acides et diacides a été également examiné.

En phase solide, comme l'ont montré des études radiocristallographiques ([1]) et de spectrométrie infrarouge ([2]), les molécules d'oxamide et de dithiooxamide possèdent une conformation plane *s-trans*; il en est de même pour les dérivés dialkylés R'NHCOCONHR'', R'NHCOCSNHR'' et RNHCSCSNHR ([3]). Un examen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet suggère que les molécules de N^{O}-diméthyl, N^{S}-diméthyl-thiooxamides, de tétraméthylthiooxamide et tétraméthyldithiooxamide ont des conformations gauches caractérisées par des dièdres χ = (NCY, NCZ) de 50, 58, 66 et 89° ([4]), mesurés à partir de la conformation plane *trans* définie par $\chi = 0°$. Des conformations non planes ont été également proposées pour les oxamides $(R_2NCO)_2$ (R = Me, *i*-Pr, *n*-Bu et *i*-Bu) après examen de leurs spectres ultraviolets ([5]); pour les oxamides $(RR'NCO)^2$ où R = R' = *i*-Pr ([6]), R = R' = *i*-Bu et R = Me, R' = *o*-tolyle ([7]), et pour les tétrabenzyloxamide, -thiooxamide et -dithiooxamide ([8]), après observation de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.

Les spectres ultraviolets des thiooxamate et N-méthylthiooxamate d'éthyle RNHCS—CO_2Et ont été décrits par Persson et Sandström ([4]).

Dans le présent travail, nous avons déterminé en solution benzénique et dioxannique les moments électriques des oxamides et des thiooxamates indiqués dans le tableau donné ci-après.

Nous avons supposé plans les groupes R'R''NCY dans les composés **1** à **15**, les énergies libres qui mesurent la barrière de rotation du groupe $(PhCH_2)_2N$ dans les tétrabenzyloxamide et tétrabenzyldithiooxamide étant voisines des énergies libres pour la rotation des groupes Me_2N dans les molécules, que l'on sait être planes, de N-diméthylacétamide et de N-diméthylthioacétamide ([8]). Les N-méthylacétamide et N-méthylthioacétamide possédant surtout (à raison de 97 %) ou complètement la conformation *Z* [([9]), ([10])], nous avons admis qu'il en est ainsi pour les

TABLEAU

N°	Composé ([4])	μ (benzène) ([a])	μ (dioxanne) ([a])
1.	MeNHCO—CSNH₂	0,84 D	1,22 D
2.	MeNHCO—CSNHMe	0,92	–
3.	MeNHCS—CSNH₂	1,11	1,53
4.	MeNHCS—CSNHMe	0,96	1,32
5.	EtNHCS—CSNHEt	1,03	1,22
6.	(*i*-Pr) NHCS—CSNH (*i*-Pr)	1,16	1,48
7.	(*t*-Bu) NHCS—CSNH (*t*-Bu)	0,93	–
8.	Me_2NCO—$CSNH_2$	(insol.)	5,11
9.	Me_2NCS—$CONH_2$	3,69	4,76
10.	Me_2NCS—$CSNH_2$	4,87	–
11.	Me_2NCS—CONHMe	3,94	–
12.	Me_2NCO—$CONMe_2$	4,90	–
13.	Me_2NCS—$CSNMe_2$	6,05	–
14.	H_2NCS—CO_2Et	2,77	3,51
15.	MeNHCS—CO_2Et	3,01	3,64

([a]) A 25°, en prenant $P_E + P_A = R_D$. Les moments des dérivés à fonction acide $CYNH_2$ ou CYNHR, mesurés en solution benzénique très diluée et convenablement extrapolés pour la dilution infinie, se rapportent au monomère.

deux fragments C—C (=X) NHR des oxamides N′, N″-disubstitués. Le groupe ester des thiooxamates d'éthyle a été supposé de conformation *Z* (*s-cis*) (*fig.*).

Sur ces bases bien établies on peut calculer les moments des composés étudiés en posant (dans certains on a dû recourir aux moments d'acétamides, le moment du thioformamide n'étant pas connu ([11]) et les N-méthylformamide et N-méthylthioformamide partagés entre les formes *Z* (92 ou 88 %) et *E* [([9]), ([10])]) :

$$\mu\,(\mathbf{1\text{-}3,\ 5\text{-}8,\ 10\ \text{et}\ 11}) = \mu\,(R^1R^2NYCMe) + \mu\,(MeCZNR^3R^4) + \mathfrak{M},$$

où $\mathfrak{M}$ désigne le moment mésomère du groupe Z = C—C=Y;

$$\mu\,(\mathbf{9,\ 12\ \text{et}\ 13}) = \mu\,(R^1R^2NYCH) + \mu\,(HCZNR^3R^4) + \mathfrak{M},$$
$$\mu\,(\mathbf{4}) = \mu\,(MeHNSCH,\ Z) + \mu\,(HCSNHMe,\ Z);$$
$$\mu\,(\mathbf{14\ \text{et}\ 15}) = \mu\,(R^1HNSCR) + \mu\,(RCO_2Et) + \mathfrak{M},$$

où

$$R = Me\ (\text{si } R^1 = H)\ \text{ou}\ H.$$

Selon que Y (ou Z) = O ou S, on a pris :

$\mu\,(HCONH_2) = 3{,}71$ D ([11]); $\mu\,(MeCYNH_2) = 3{,}60$ ([11]) ou $4{,}43$ D ([12]);
$\mu\,(HCSNHMe,\ Z) = 4{,}57$ D ([12]), $\mu\,(MeCYNHMe) = 3{,}86$ ([13]) et $4{,}73$ D ([12]),
$\mu\,(MeCSNHR) = 4{,}79,\ 4{,}80$ et $4{,}77$ D pour R = Et, Pr ou Bu ([12]);
$\mu\,(HCYNMe_2) = 3{,}86$ ([13]) et $4{,}74$ D ([12]),
$\mu\,(MeCYNMe_2) = 3{,}81$ ([11]) et $4{,}77$ D ([12]);
$\mu\,(RCO_2Et) = 1{,}94$ et $1{,}86$ D ([11]) selon que R = H ou Me.

Pour obtenir la direction des vecteurs composants on a posé, **m** désignant le moment mésomère du groupe N—C=X ([14]) et **u** un vecteur unitaire :

$\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{RCXNMe_2}) = \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H_2C{=}X}) + \mathbf{m}$ où $\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H_2C{=}X}) = 2{,}34$ ou $1{,}65$ D [([11]), ([15])],

$\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{RCXNH_2}) = \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H_2C{=}X}) + \mathbf{m} + [\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H{-}N}) - \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{Me{-}N})].\mathbf{u}$

$= \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H_2C{=}X}) + \mathbf{m} + [(1{,}25) - (0{,}86)].\mathbf{u};$

$\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{RCO_2Et}) = \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{H_2C{=}O}) + \boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{EtOMe}) + \mathbf{m}$ où $\boldsymbol{\mu}\,(\mathrm{EtOMe}) = 1{,}25$ D ([11]).

La comparaison des moments observés (dans le benzène) et des moments calculés comme indiqué fournit la valeur de l'angle χ entre les plans NCY et NCZ [ou C (=O) O], qui précise la conformation de la molécule.

Figure

a. Le N-méthyldithiooxamide **3** et les N′, N″-dialkyldithiooxamides, **4** à **7**, sont caractérisés par un angle azimutal χ de 12-14°. Les $\mathrm{N^0}$-méthylthiooxamides **1** et **2** possèderaient des conformations planes, et un moment mésomère $\mathfrak{M}$ (dirigé de S vers O) de 0,5 D. La conformation sensiblement plane (ou plane), peu encombrée, permet à ces dérivés de bénéficier à la fois des énergies de conjugaison (E_c, exprimées en kcal/mole) des groupes N—C=X (X=O ou S) et S=C—C=X que l'on peut évaluer respectivement à $E_c\,(\mathrm{HCONMe_2}) = 20{,}8$-$21{,}2$, $E_c\,(\mathrm{HCSNMe_2}) = 24{,}0$ ([16]), et E_c (butadiène et acroléine) = 2,3 ou 5,0 ([17]).

b. Le N-diméthyldithiooxamide **10** et les $\mathrm{N^S}$-diméthylthiooxamide et $\mathrm{N^S}$-diméthyl $\mathrm{N^0}$-méthylthiooxamide, **9** et **11**, dont la conformation *s-trans* ($\chi = 0°$) posséderait un voisinage Me...S (ou Me...O), sont définis par les dièdres respectifs 65, 52 et 55°. Le rayon de van der Waals du soufre, 1,85 Å, étant plus grand (de 0,45 Å) que celui de l'oxygène, on comprend que l'angle χ soit plus grand pour le dérivé **10**. (Pour **9** et **11** on a négligé dans le calcul le terme $\mathfrak{M}$, qui doit être considérablement réduit par la rotation de la liaison centrale C—C.)

c. Les tétraméthyloxamide et -dithiooxamide, **12** et **13**, possèdent des conformations à peu près orthogonales, définies par $\chi = 85$ ou 82°. L'adoption d'une conformation orthogonale permet à la molécule de posséder ses deux groupes $\mathrm{Me_2NCY}$ plans et de bénéficier de la totalité de leur énergie de conjugaison, quitte à perdre celle, beaucoup plus faible, du groupe Y=C—C=Y.

d. Les thiooxamate et N-méthylthiooxamate d'éthyle **14** et **15** ont des conformations gauches caractérisées par des angles azimutaux de 28

ou 35° (*fig.*), calculés en prenant $m = 0,3$ D : la compétition entre les effets de conjugaison dans les groupes O—C=O [E_c = 9-10 kcal/mole ([18])] et S=C—C=O doit diminuer beaucoup la grandeur du terme $\mathfrak{M}$ (S=C—C=O) (pour $\mathfrak{M} = 0$ on trouverait $\chi = 23$ et 30°, respectivement).

On note un effet notable du dioxanne sur les moments des thiooxamides et dithiooxamides non tétrasubstitués, que l'on peut attribuer à la formation de complexes N—H...(dioxanne). L'effet observé est comparable à celui noté entre les moments, 3,85 et 3,97 D, 4,44 et 4,91 D ([13]), mesurés en solutions benzénique et dioxannique, des N-méthyl acétamide et thiopropionamide; il est sensiblement plus grand pour les thiooxamates et pour le N^S-diméthylthiooxamide **9**.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) E. M. Ayerst et J. R. C. Duke, *Acta Crystallogr.*, 7, 1954, p. 588; B. Long, P. Markey et P. J. Wheatley, *Ibid.*, 7, 1954, p. 140.
(2) T. A. Scott Jr et E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 465.
(3) B. Milligan, E. Spinner et J. M. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1919.
(4) B. Persson et J. Sandström, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1059.
(5) M. L. Good, T. H. Siddall III et R. N. Wilhite, *Spectrochim. Acta*, 23, A, 1967, p. 1161.
(6) T. H. Siddall III et M. L. Good, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 1619.
(7) T. H. Siddall III et M. L. Good, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 149.
(8) R. E. Carter et J. Sandström, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 642.
(9) L. A. LaPlanche et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 337; R. H. Barker et G. J. Boudreaux, *Spectrochim. Acta*, 23, A, 1967, p. 727.
(10) J. Sandström et B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 2254.
(11) A. L. McClellan, *Tables of experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963; A. D. Garnovskii, O. A. Osipov et V. I. Minkin, *Spravochnik po Dipol'nym Momentam*, Izd. Visshaya Shkola, Moscou, 1971.
(12) W. Walter et H. Hühnerfuss, *J. Mol. Structure*, 4, 1969, p. 435; W. Walter, *Z. Chem.*, 1970, p. 371.
(13) H. Lumbroso et C. Pigenet, *Comptes rendus*, 266, série, C, 1968, p. 735; R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
(14) C. Pigenet et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3743.
(15) D. R. Johnson, F. X. Powell et W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectroscopy*, 39, 1971, p. 136.
(16) M. Rabinovitz et A. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1585; A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny et W. Walter, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1597.
(17) J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Wooley et J. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 67; M. S. de Groot et J. Lamb, *Proc. Roy. Soc.*, 242, A, 1957, p. 36.
(18) *Voir* Tj. Drakenberg et St. Forsén, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 3582.

Laboratoire de Chimie générale,
Université de Paris-VI,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05,
et
Chemical Center,
Organic Chemistry 1,
Faculty of Science,
Université de Lund,
Suède.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Molybdates de fer d'activité et de sélectivité supérieures pour l'oxydation du méthanol en formol.* Note (*) de MM. **Philippe Courty**, **Hubert Ajot** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Marcel Prettre.

Deux méthodes nouvelles permettent de préparer des masses associant, de manière extrêmement homogène, l'oxyde de molybdène et l'oxyde de fer. Ces masses ont, dans l'oxydation du méthanol en formol, une activité et, surtout, une sélectivité supérieures à celles des catalyseurs préparés suivant les autres méthodes. Les résultats permettent de confirmer sans ambiguïté que l'espèce responsable de l'activité catalytique est le molybdate de fer ferrique $Fe_2(MoO_4)_3$, éventuellement dopé.

On sait que la transformation industrielle du méthanol en formol se fait sur deux types de catalyseurs. Le plus ancien, constitué essentiellement d'argent, combine *oxydation* et *déshydrogénation*. Le plus récent, dont le développement est très rapide, est composé d'oxydes de molybdène et de fer, additionnés éventuellement d'autres éléments; il active l'*oxydation* du méthanol.

Un travail relativement ancien d'auteurs russes (1) suggérait que la phase active, dans ce dernier type de catalyseurs, était le molybdate de fer $Fe_2(MoO_4)_3$. Le fait que de nombreux brevets aient signalé l'influence bénéfique d'ajouts divers [(2) à (6)] laissait supposer que ce molybdate pouvait avantageusement être dopé. Malheureusement, les méthodes de préparation, toutes basées sur la précipitation, étaient trop imparfaites pour qu'il soit possible de corréler sans équivoque l'activité catalytique avec la présence de la phase molybdate de fer pure ou dopée. Divers auteurs évoquaient d'ailleurs, comme phase active, un composé lacunaire hypothétique du molybdate de fer (7). Le fait que les catalyseurs industriels contiennent tous un excès considérable d'anhydride molybdique pouvait, par ailleurs, mettre en question la conclusion des auteurs russes.

Nous avons mis au point deux méthodes de préparation pour obtenir des masses associant, de manière parfaitement homogène, les oxydes de molybdène, de fer et, éventuellement, d'autres métaux.

La première (méthode A), d'application très générale, a été décrite récemment [(8) à (12)] : elle met en œuvre la pyrolyse contrôlée de sels organiques *amorphes*.

La seconde (méthode B) (13) repose sur une réhomogénéisation et une gélification des précipités de molybdate de fer contenant éventuellement des ions étrangers. On mélange le molybdate d'ammonium (en concentration correspondant à 0,5-2,5 moles de MoO_3 par litre) aux nitrates de fer et des autres métaux (en concentrations supérieures à 0,3 ions-g/l). La température doit être maintenue inférieure à 30°C et une agitation très intense doit être réalisée. Si ces conditions sont maintenues, le précipité

très fin obtenu se transforme en un gel dur et cassant, qui devient spontanément transparent peu de temps avant ou après qu'il ait durci. La transparence et l'isotropie parfaite du gel constituent des indices de son homogénéité à une échelle submicronique. On remarquera que la procédure adoptée va à l'opposé de la pratique courante des précipitations, qui veut que les précipités subissent un mûrissement pour que les particules grossissent. Le catalyseur est obtenu par calcination des gels préparés comme il vient d'être dit.

Les résultats des mesures de l'activité catalytique d'un certain nombre de masses préparées par nos méthodes, et testées en oxydation du méthanol en formol sont résumés dans le tableau I. Les conditions expérimentales sont également indiquées.

TABLEAU I

Lit catalytique : réacteur diamètre, 16 mm; hauteur du lit, 130 mm; 6 ml catalyseur (0,8-2 mm); 18 ml quartz (0,8-2 mm).

Mélange réactif : méthanol, 6,5 % vol. dans l'air. T = 350°C [T (°C) du lit catalytique : 380 à 440°C; T (°C) du point le plus chaud donnée dans le tableau].

V. V. H. = 24 000 h⁻¹.

Catalyseurs						Performances			
Composition									
Mo (at. %)	Fe (at. %)	Ajouts Nature	Ajouts at. %	S. Spec. ($m^2.g^{-1}$)	Méthode	T (°C) (point chaud)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Rdt (%)
0,67	0,33	–	–	7,4	B	382	99	97,9	96,9
0,60	0,40	–	–	9,4	B	384	98,7	96,6	95,4
$0,67_3$	$0,27_6$	Co	$0,05_1$	4,5	B	388	>98	97	>94,8
$0,70_0$	$0,27_3$	Cr	$0,02_7$	5	B	384	>99,8	96	>95,8
$0,73_3$	$0,23_9$	Mn	$0,02_8$	–	B	426	99,3	97	96,3
0,60	$0,34_4$	Co	$0,05_6$	–	B	439	99,8	96	95,8
$0,70_0$	$0,27_3$	Cr	$0,02_7$	–	A	382	98,9	97,3	96,2
0,50	0,33	W	0,17	–	A	385	99,2	96,5	95,7

Le tableau II résume les meilleurs résultats signalés dans les brevets.

TABLEAU II

Composition									
Mo (at. %)	Fe (at. %)	Ajout Nature	Ajout at. %	T (°C)	V. V. H. (h⁻¹)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Rdt (%)	Référence
~0,70	~0,30	Co	0,05	>300	14 400	99	94,2	93,2	[4]
~0,70	~0,30	Cr	0,03	340-430	12 000	99,2	93,1	92,3	[3]
~0,74	~0,23	Mn	0,03	>300	22 000	?	?	91,2	[5]
0,69-0,72	0,31-0,28	–	–	>320	9 000	?	?	90,6	[4]

On voit que les masses que nous avons préparées sont, globalement, et, plus encore du point de vue sélectivité, très supérieures aux autres catalyseurs.

L'analyse radiocristallographique de ces masses avant et après catalyse n'indique la présence que de $Fe_2(MoO_4)_3$ et de MoO_3. Il ne nous a pas été possible de déceler le moindre écart dans les paramètres de l'une ou de l'autre phase par rapport aux valeurs de la littérature ([14]).

L'anhydride molybdique n'ayant qu'une activité catalytique extrêmement faible, ces résultats semblent indiquer que la catalyse sélective de l'oxydation du méthanol en formol est le fait du molybdate de fer ferrique $Fe_2(MoO_4)_3$.

Il resterait à expliquer pourquoi les formules catalytiques indiquées par la littérature contiennent un excès de MoO_3. Les méthodes classiques de préparation, par leur principe même, ne permettent pas de réaliser une homogénéité suffisante des masses catalytiques. Les oxydes de fer catalysent une oxydation totale, catastrophique pour la sélectivité. Il est donc nécessaire que, même dans les parties de la masse où la concentration en MoO_3 est la plus faible, elle soit cependant suffisante pour que le fer soit totalement combiné. Il en résulte la nécessité d'avoir, globalement, un excès important de MoO_3. A cet égard, l'expérience relative à la masse stœchiométrique $(Fe_{2-x}Co_x)(MoO_4)_3$ ($x = 0{,}28$) signalée dans la sixième ligne du tableau I est significative : les méthodes de préparation garantissant l'homogénéité donnent des masses extrêmement sélectives. Personne, avant nous, n'avait semble-t-il réalisé une oxydation sélective sur une masse stœchiométrique.

Toutefois cette interprétation du rôle de MoO_3 en excès n'est peut-être pas suffisante car, avec les masses stœchiométriques non dopées, même préparées suivant nos méthodes, on observe, dans certains cas, une détérioration progressive des catalyseurs. Des oxydes partiellement réduits de molybdène se forment : on les décèle à l'analyse radiocristallographique, et une petite partie d'entre eux se subliment et se retrouvent hors du réacteur sous forme de dépôts bleus. Le MoO_3 aurait donc un rôle stabilisateur supplémentaire.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) G. D. Kolovertnov, G. K. Boreskov, V. A. Dzis'ko, B. I. Popov, D. V. Tarasova et G. G. Belugina, *Kin. i Kat.*, 6, 1965, p. 1052-1056.

(2) Brit. n° 589.292 (Du Pont de Nemours), 17 juin 1947.

(3) Fr. n° 1.310.500 et U. S. n° 3.194.771 (Houillères du Nord, Haldor Topsoe, Baunegaardsvej-Kaltenbach), 18 avril 1961.

(4) U. S. n° 3.152.997 et U. S. n° 3.198.753 (Montecatini Edison), 28 octobre 1958 et 22 mars 1960.

(5) Ital. n° 675.778 (Luciano Luciani), 20 septembre 1962.

(6) U. S. n° 3.408.309 (Lummus), 16 novembre 1964.

(7) N. Pernicone, G. Liberti et L. Ersini, *IV Int. Congress of Cat.*, Moscow, 1968, preprint n° 21.

(8) C. Marcilly et B. Delmon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1795.
(9) Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1874.
(10) C. Marcilly, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, 1970, p. 56-57.
(11) Brevets français nos 1.604.707 (Institut Français du Pétrole et C. E. A.) (2 juillet 1968) et 2.045.612 (9 juin 1969).
(12) Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly et B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 1973, p. 21-38.
(13) Brevets français nos 1.600.128 (Institut Français du Pétrole) (30 décembre 1968), E. N. 69.30.523 (8 septembre 1969) et 2.031.818 (7 février 1969).
(14) P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, L. M. Kefeli et L. M. Plyasova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Neorgan. Mat.*, 1 (6), 1965, p. 918-923.

Ph. C. et H. A. :
Laboratoire
de Catalyse et Chimie du Solide,
Service Catalyseurs,
Institut Français du Pétrole,
1 et 4, *avenue de Bois-Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison;*

B. D. :
Université Catholique de Louvain,
Kardinaal Mercierlaan 92,
3030 *Herverlee, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétiques des systèmes chelate de bis-éphédrine* Cu^{II} *composés halogénés, utilisés comme amorceurs des polymérisations radicalaires.* Note (*) de MM. **Alain Michel**, **Michel Ceysson**, **Roger Spitz**, **Jean Vialle** et **Alain Guyot**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'amorçage de la polymérisation du diméthacrylate d'éthylène glycol, mise en évidence par les signaux de résonance paramagnétique électronique (RPE) des radicaux piégés, n'a lieu que lors de la première étape de l'interaction de composés halogénés (CCl_4, CH_3CCl_3) avec le chlorhydrate de bis (—) éphédrine Cu^{II}. Cette étape est caractérisée par un changement de coloration et une légère modification du signal RPE de Cu^{II}. Elle est suivie d'une autre, caractérisée par la décroissance du signal RPE sans modification de la susceptibilité magnétique.

L'interaction de CCl_4 avec le chelate de bis (—)éphédrine Cu^{II} a été utilisée par Barton et coll. [1] pour amorcer la polymérisation radicalaire du styrène. Le même auteur a remplacé CCl_4 par des polymères halogénés pour préparer des copolymères greffés [2] et nous avons utilisé des polymères à extrémités trichlorométhyliques pour préparer des copolymères séquencés [3]. L'interaction elle-même a été étudiée par Barton et coll. [4] qui a montré qu'elle s'accompagnait d'un changement de coloration de violet à vert et d'une décroissance du signal RPE du Cu^{II}. Avant lui cependant, Amano et Uno [5], qui ont étudié en détail la structure du chelate [6] qui est normalement trimère, concluaient que l'interaction du chelate avec CCl_4 impliquait d'abord la complexation du CCl_4 sur une coordinence libre du chelate monomère suivie d'un transfert d'électron qui provoque la formation d'un radical $^{\cdot}CCl_3$ et d'un ion ^{-}Cl; simultanément le chelate est déstabilisé et se réarrange en donnant un chelate dimère mono-éphédrine $Cu^{II}Cl$, selon le schéma :

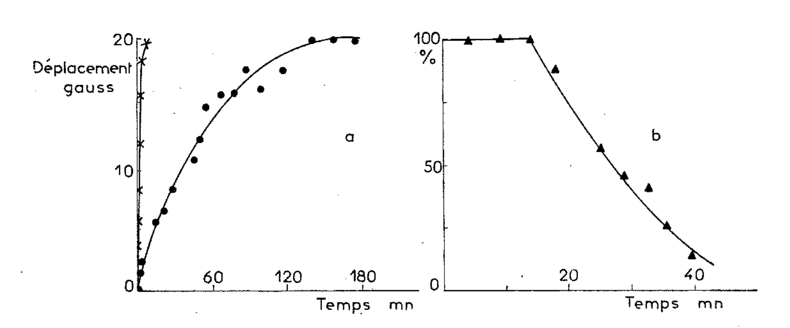
```
                                 CH3
         C6H5                     |        CH3
             \CH——O\           /NH—C/
(1)     2      |       >Cu<      |        + 2 CCl4
              /CH—NH/          \O——C\
         CH3       |                   C6H5
                  CH3

                           CH3
              CH3           |                                       C6H5
                 \CH——NH\        Cl        /O——CH/
   → 2 ·CCl3 +     |       >Cu<     >Cu<      |
                 /CH——O/         Cl        \NH—CH\
             C6H5                           |      CH3
                                           CH3
```

Cette réaction qui provoque le changement de coloration, devrait suffire à provoquer l'amorçage d'une polymérisation.

Nous avons tout d'abord procédé à une étude plus approfondie des propriétés magnétiques du système. Il a été tout d'abord noté que le

signal RPE (appareil « Bruker » B-ER 400, bande X) du chelate, dont les caractéristiques sont identiques à celles décrites par Barton [4] subit, après addition du CCl_4 ou de CH_3CCl_3, dans une première étape une légère modification de forme (déplacement de 20 Gs environ du maximum d'absorption) en même temps que l'on observe que la coloration passe du violet au vert; la décroissance du signal, décrite par Barton [4], n'est observée que dans une seconde étape. Les résultats obtenus à 60°C sont illustrés par la figure dans le cas du CCl_4. A température ambiante la



(*a*) Déplacement du maximum d'absorption du signal RPE d'une solution benzénique de chelate de bis (—) éphédrine Cu^{II} (4 g 100 ml) provoqué par l'addition de 10 ml de CCl_4 (—×—) ou de 10 ml de CH_3CCl_3 (—●—) à 60°C.

(*b*) Évolution (en pour-cent par rapport à l'intensité initiale) de l'intensité du signal RPE de la solution précédente après addition de 10 ml de CCl_4 à 60°C (—▲—).

réaction est bien plus lente et l'intensité ne diminue de 90 % qu'au bout de 3 jours environ. La diminution de l'intensité du signal s'accompagne de la formation d'un précipité dont la composition, très complexe, n'a pu être précisée. Avec CH_3CCl_3 l'évolution est identique mais bien plus lente : il faut 3 h au lieu de 10 mn pour arriver à la fin de la première étape à 60°C. Dans ce cas, la coloration évolue encore du violet au vert, en passant par brun foncé.

Nous avons également suivi l'évolution de la susceptibilité magnétique d'une solution benzénique de chelate (4 g/100 ml) additionnée d'un excès de CCl_4, au moyen d'une balance montée selon la méthode de Gouy [7]. La force paramagnétique observée initialement correspond à un moment magnétique effectif $\mu_{eff} = 1{,}62$, ce qui montre que pratiquement tout le cuivre introduit dans le tube expérimental est du cuivre divalent. Cette force ne varie pas dans un intervalle de 3 jours à température ambiante, bien qu'un trouble apparaisse au bout de 10 h. Dans une expérience effectuée à 60°C, une légère variation est notée par rapport à la solution initiale pour une prise d'essai introduite dans la balance après 40 mn; cette variation est imputable à l'hétérogénéité de la prise d'essai, due au

précipité formé après 40 mn, et n'a aucune commune mesure avec la diminution de l'intensité du signal RPE. La diminution de force ne peut correspondre au passage du Cu^{II} au Cu^{I}, ce qui impliquerait la disparition de toute force paramagnétique. On peut donc conclure qu'il n'y a pas réduction du cuivre, contrairement à l'opinion de Barton (4).

Pour déterminer quelle était l'étape responsable de l'amorçage de la polymérisation, nous avons effectué la polymérisation du diméthacrylate d'éthylène glycol (DMEG) en l'amorçant par une solution benzénique du système CCl_4-chelate introduite après un temps de vieillissement plus ou moins long à 60°C. Les polymères obtenus, fortement réticulés, piègent de nombreux radicaux méthacryliques libres dont l'observation devient possible par RPE; selon la technique proposée par Inoue et coll. (8). Le gel réticulé de même que les signaux RPE des radicaux ne sont observés que si les temps de vieillissement sont courts et inférieurs à 20 mn environ. Pour des temps plus longs on observe seulement le précipité et le signal du Cu^{II}, et par ailleurs, il n'y a pas polymérisation.

Nos observations confirment donc en tous points le mécanisme suggéré par Amano et Uno (5) et montrent que seule la première étape de l'interaction, décrite par le schéma est responsable de l'amorçage des polymérisations radicalaires.

Ce travail a bénéficié de l'appui de la D.G.R.S.T. et de la Société « Ugine-Kuhlmann ».

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) J. Barton et M. Lazar, *Makromol. Chem.*, 124, 1969, p. 38.
(2) J. Barton, M. Lazar, J. Nemcek et Z. Manasek, *Makromol. Chem.*, 124, 1969, p. 50.
(3) A. Guyot, M. Ceysson, A. Michel et A. Revillon, *Informations Chimie* (à paraître).
(4) J. Barton, F. Szöcs et J. Nemcek, *Makromol. Chem.*, 124, 1969, p. 28.
(5) Y. Amano et T. Uno, *Nippon Kagatu Zasshi*, 86, 1965, p. 1105.
(6) Y. Amano, K. Osaki et T. Watanabi, *Bull. Chem. Soc.*, Japon, 37, 1965, p. 1363.
(7) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New-York, 1956, p. 3.
(8) S. Inoue, T. Tsurata et J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 32, 1959, p. 97.

Institut de Recherches
sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution des surfaces spécifiques des dépôts chimiques de nickel-phosphore.* Note (*) de MM. **Jean Fléchon** et **Alain Bruson**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les films et poudres de nickel-phosphore sont obtenus en phase liquide par oxydoréduction de l'acétate de nickel par l'hypophosphite de sodium en présence d'un catalyseur : le chlorure de palladium. Ce sont des solutions solides métastables, imparfaitement cristallisées de phosphore dans le nickel. Un apport d'énergie thermique, sous vide classique, en modifie l'état électronique et structural.

Machizaud ([1]) et Dixmier ([2]) ont montré que, jusqu'à 250°C, le matériau ne conserve qu'un ordre local. Au-delà de 250°C, il y a apparition de nouvelles phases comme le montre une étude aux rayons X des raies de diffraction caractéristiques des phosphures de nickel (*fig.* 1 et 2).

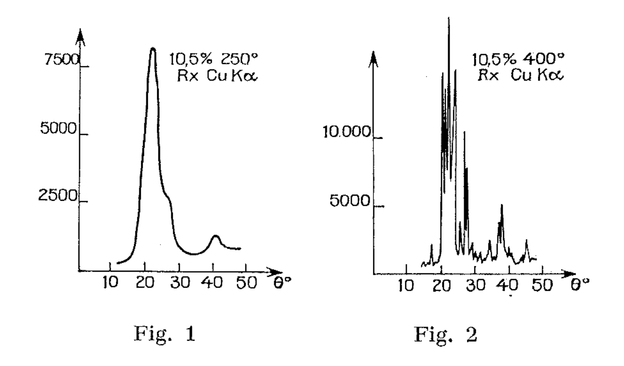


Fig. 1 Fig. 2

Nous nous proposons d'examiner comment se modifie la surface spécifique des poudres en fonction de la température d'un recuit stabilisant programmé par une étude électrique préalable. La physisorption de l'azote à basse température sur des alliages de teneur en phosphore variant de 5 à 14,8 % permet d'étudier l'évolution de ce paramètre et de la taille des cristallites.

Dans un domaine de pression relative variant de 0,05 à 0,3, l'emploi de l'équation B. E. T. ([3]) : p/p_0 (p, pression dans l'enceinte; p_0, tension de vapeur de l'azote à TK) :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)\left(1 + (c-1)\dfrac{p}{p_0}\right)}$$

appliqué au cas des isothermes de type II, nous permet de calculer la surface spécifique S : 0,269 $v_m \sigma_m$ (*fig.* 3) (v_m : volume de la couche mono-

moléculaire d'adsorbat; σ_m : aire en $Å^2$ occupée par une molécule d'adsorbat quand la monocouche est complète).

Avec Harkins et Jura ([4]), nous prenons pour N_2 à $-195,8°C$, $\sigma_m = 16,2\ Å^2$ déduite de la densité de l'azote liquide. Les échantillons d'une masse d'environ 3 g contiennent 5,10 et 14,8 % de phosphore. Le même matériau est testé dans l'appareil après des recuits par paliers de 50 en 50°C suivant la méthode indiquée. Deux paramètres apparaissent ainsi : le taux de phosphore, la température de recuit. Bien que l'échelle

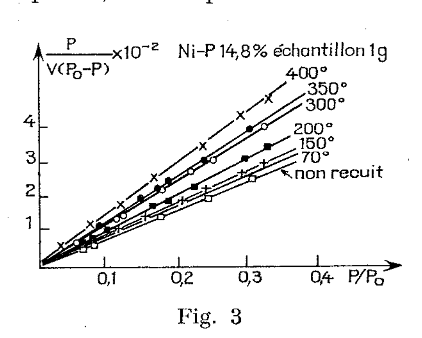


Fig. 3

du phénomène étudié soit très différente de celle des rayons X, il y a confirmation des résultats obtenus en diffractométrie.

1° *Le taux de phosphore :* l'augmentation du pourcentage en phosphore dans le matériau provoque une augmentation de la surface spécifique, donc vitrifie la substance, et ceci quelle que soit la température de recuit.

2° *La température de recuit :* quelle que soit la composition de la substance, à partir de 300°C, la surface spécifique diminue, donc le diamètre moyen des cristallites augmente. L'allure des courbes varie suivant l'échantillon. La formule $\{d = 6/(\text{densité})\,(S)\}$ permet de le calculer en supposant l'existence de sphères ou de parallélépipèdes rectangles.

Soit une taille moyenne (*fig.* 4) :

$$5\ \% : \quad 2\,750 < d < 3\,880\ Å,$$
$$10\ \% : \quad 2\,330 < d < 3\,000\ Å,$$
$$15\ \% : \quad 1\,080 < d < 1\,470\ Å.$$

— *Dépôt* 1 (14,8 % P) : la surface décroît régulièrement quand la température augmente.

— *Dépôt* 2 (10 % P) : après une légère augmentation, la surface commence à décroître à partir de 150°C.

— *Dépôt* 3 (5 % P) : après une légère diminution de surface à 70°C augmentation progressive jusqu'à 300°C.

Notons qu'entre l'ambiante et 500°C la diminution relative de surface spécifique est d'autant plus faible que la structure est mieux organisée.

Elle passe de 27 % (14,8 % P), à 9,1 % (10 % P) et à 3,5 % (5 % P). Machizaud présente des micrographies électroniques de films des mêmes dépôts. Elles montrent une croissance régulière de la taille des cristallites au cours des différents recuits.

L'emploi de la méthode B. E. T. se heurte aux difficultés suivantes :

Le dégazage avant adsorption n'a pu être réalisé qu'à température ambiante afin de ne pas modifier la structure des poudres non recuites. Par conséquent, l'hydrogène occlus, mis en évidence par Fléchon,

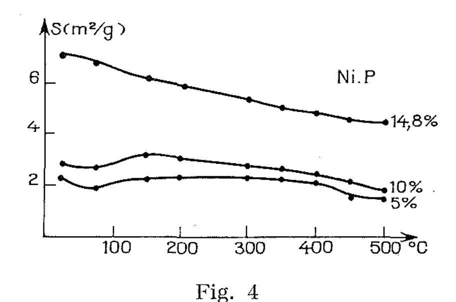


Fig. 4

Machizaud, Marchal ([5]) et couvrant déjà une portion de surface, altère les mesures pour tous les recuits inférieurs à 200°C. Par une étude de diffusion centrale des rayons X nous nous proposons de contrôler ces résultats. Il semble cependant acquis que la diminution des surfaces observée au cours des recuits soit bien liée à la cristallisation progressive du nickel et à l'apparition de nouvelles phases cristallines de phosphure puisque Zettlemoyer ([6]) et coll. a établi que les poudres cristallines de nickel adsorbent très peu et ont une surface spécifique qui ne dépasse pas 1 m^2/g.

(*) Séance du 12 mars 1973.

([1]) F. Machizaud, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 1965, n° 157.
([2]) J. Dixmier, *Thèse*, Orsay, 1969.
([3]) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
([4]) W. S. Harkins et G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1362.
([5]) J. Fléchon, F. Machizaud et G. Marchal, *Rev. Phys. appliquée.*, 7, 1972, p. 169-175.
([6]) A. C. Zettlemoyer, Y. F. Yu, J. J. Chessick et F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, U. S. A., 61, 1957, p. 1319-1322.

Laboratoire de Physique
des Dépôts métalliques,
Université de Nancy I,
54000 *Nancy.*

MÉTALLURGIE. — *Conditions imposées aux configurations d'interstitiels dans l'austénite fer-azote par les résultats de spectrométrie Mössbauer.* Note (*) de M. **Jacques Foct**, transmise par M. Louis Néel.

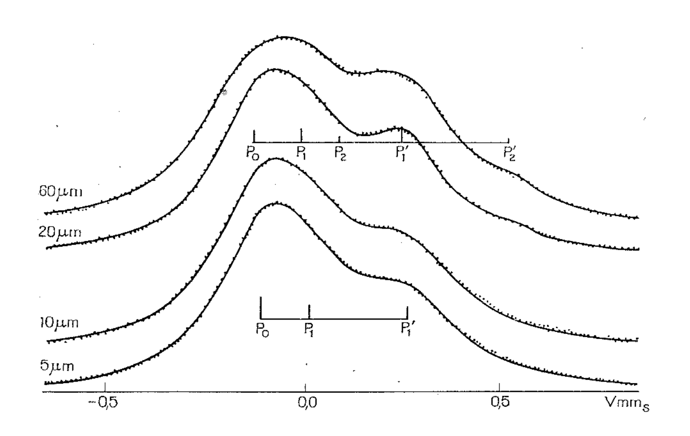
Les spectres Mössbauer effectués sur des échantillons austénitiques fer-azote, montrent qu'il existe pour le fer trois environnements différents. Les abondances relatives de ces environnements éliminent aussi bien une répartition aléatoire des atomes d'azote sur les sites octaédriques qu'une répartition dans laquelle la distance azote-azote serait toujours supérieure au paramètre de l'austénite.

La forte déviation à la loi de Henry observée dans les austénites fer-carbone et fer-azote [1] conduit à des interprétations d'autant plus nombreuses que les informations sur la distribution des interstitiels sont rares. Si la diffraction des rayons X [[2], [3]] et la diffraction des neutrons [4] laissent prévoir une occupation des sites octaédriques, ces méthodes sont incapables de préciser si la distribution est au hasard ou ordonnée. Bien que la spectrométrie Mössbauer ne distingue que les environnements du fer et pas ceux de l'interstitiel, nous montrons ici que cette méthode élimine certains modèles de répartition.

La mise en solution de l'azote est effectuée à 650°C dans un mélange ammoniac hydrogène sur des feuilles de fer pur, d'épaisseur uniforme supérieure ou égale à 10 μm. La trempe à l'eau conserve à température ambiante la structure austénitique. La mesure du paramètre aux rayons X ($a = 3{,}65 \pm 0{,}005$ Å) conduit [[3], [5]], à une concentration de 10,6 à 11,3 atomes d'azote pour 100 atomes de fer, confirmée par la température M_S très inférieure, 0°C [6]. Une épaisseur uniforme de $5 \pm 0{,}5$ μm, est obtenue par polissage électrolytique.

Le programme de dépouillement numérique des spectres, permet d'imposer aux pics d'un même environnement paramagnétique l'égalité des largeurs et amplitudes. L'importance de l'absorption résonnante au voisinage de la vitesse zéro rend délicat les ajustements numériques et explique les divergences entre les auteurs [[7], [8], [9]], qui ont étudié l'austénite fer-carbone par spectrométrie Mössbauer. Les profils lorentziens adoptés ne sont justifiés que dans les limites de l'approximation de l'absorbeur mince. Bien que la mesure des densités des environnements ne soit acceptable que pour une épaisseur inférieure à 10 μm, l'examen d'échantillons épais est nécessaire à la détection d'un environnement minoritaire. Des calculs fondés sur des profils corrigés ont été entrepris [10]. Les spectres effectués sur des échantillons de même composition et d'épaisseur 5, 10, 20 et 60 μm sont représentés sur une figure. On détecte immédiatement deux environnements O et I correspondant aux atomes de fer

qui ont respectivement zéro et un seul interstitiel premier voisin [(7), (11)]. L'environnement O est caractérisé par un pic unique P_0 en raison de la symétrie du site, I par deux pics P_1 et P'_1, la dégénérescence étant partiellement levée par le gradient de champ électrique créé par l'interstitiel. La proximité des pics P_0 et P_1 entraîne une ambiguïté que ne suffit pas à lever l'utilisation d'échantillons d'épaisseurs et de concentrations différentes : les séquences P_0, P_1, P'_1 et P_1, P_0, P'_1 conduisent toutes deux à des



ajustements numériques corrects. Pour un échantillon d'épaisseur égale à 5 μm, les résultats sont les suivants :

TABLEAU

Position (mm/s).............	—0,10	0,02	0,27	et	—0,11	—0,02	0,27
Amplitude (%).............	0,080	0,047	0,047	»	0,048	0,075	0,048
Largeur (mm/s).............	0,27	0,32	0,32	»	0,28	0,32	0,28

S'il n'existe que les environnements O et I, le nombre de coordination de l'azote égal à 6 pour le site octaédrique impose aux densités d'environnement d_0 et d_1 d'être rigoureusement égales à $100 - 6x$ et $6x$, pour la concentration étudiée $d_0 = 34$ % et $d_1 = 66$ %. L'écart constaté entre les abondances observées, 42 et 58 % pour la séquence P_0 P_1 P'_1, 47 et 53 % pour la séquence P_0 P_1 P'_1, suggère l'existence d'un environnement dont la présence n'a pas été décelée numériquement par suite du caractère divergent des calculs où interviennent des pics d'aires très faibles.

Expérimentalement, nous avons constaté une diminution relative de l'aire des pics les plus intenses au profit des pics les moins intenses lorsque l'épaisseur des échantillons augmente. Ceci est conforme avec la variation théorique de l'aire d'un pic avec l'épaisseur effective. Nous avons mis à profit cette saturation pour détecter les pics d'un troisième environnement : dès que l'épaisseur dépasse 15 μm on discerne sur la partie droite du spectre un épaulement correspondant à l'un des pics de l'environnement cherché.

Le nouvel environnement II est attribué aux atomes de fer qui ont deux interstitiels premiers voisins. Ces deux atomes peuvent être mutuellement premiers voisins et constituer un doublet N-N (1/2) ⟨110⟩, ou mutuellement seconds voisins et constituer, avec un fer de type II, une chaîne N-Fe-N ⟨100⟩. Parmi x atomes d'azote, si x_{10} ont un autre azote premier voisin et x_{01} un second voisin, la densité d_2 d'environnement II est $x_{10} + (1/2)\, x_{01}$. En l'absence d'arrangements plus compliqués, d_0 et d_1 sont égales à $100 - 6\,x + d_2$ et à $6\,x - 2\,d_2$.

La séquence de pics $P_1\, P_0\, P'_1$, rencontrée dans les austénites fer-carbone [([8]), ([9])], qui, de ce fait, fut prise en considération ([11]), est éliminée par les relations précédentes : le rapport d_1/d_0 mesuré entraîne une valeur de d_2 (5 à 10 %) trop importante pour que les pics P_2 et P'_2 puissent passer inaperçus. Les densités mesurées avec la séquence $P_0\, P_1\, P'_1$, au contraire, permettent d'estimer d_2 à près de 2 % : les pics P_2 et P'_2 sont détectés par le calcul aux vitesses 0,10 et 0,55 mm/s pour une épaisseur de 20 μm.

Le déplacement isomérique de l'environnement O par rapport au fer α, $\delta_0 = -0{,}10$ mm/s est cohérent avec les résultats obtenus dans une phase compacte ([12]), et comparable avec les valeurs obtenues dans l'austénite fer-carbone : — 0,05 mm/s ([8]) et — 0,10 mm/s ([9]). Lorsque le nombre d'interstitiels premiers voisins augmente, le déplacement isomérique augmente : $\delta_1 = 0{,}145$ mm/s, $\delta_2 = 0{,}32$ mm/s, cet effet observé dans les nitrures γ' et ε ([13]), s'interprète par un transfert d'électrons sur la couche 3 d du fer.

Pour les environnements I et II, les effets quadrupolaires sont importants : 0,25 et 0,45 mm/s. La sensibilité du gradient de champ électrique aux interstitiels proches voisins met en évidence l'imperfection de la description de II qui confond l'effet quadrupolaire des atomes voisins de doublet avec celui du fer appartenant à une chaîne. Bien que cette confusion, imposée par la très faible densité d'environnement II, interdise de mesurer x_{01} et x_{10} et par là de remonter à la distribution exacte des interstitiels, certains modèles de répartition peuvent être exclus.

L'existence d'un environnement différent de O et I élimine immédiatement dans l'austénite fer-azote l'hypothèse proposée dans l'austénite fer-carbone ([8]), selon laquelle les interstitiels seraient isolés les uns des autres d'une distance supérieure au paramètre a_γ. Dans le cas d'une distribution au hasard des atomes d'azote sur les sites octaédriques disponibles, les densités d_0, d_1, d_2 fournies par des lois binominales (48, 41 et 11 %) sont tellement différentes des valeurs observées que cette répartition est exclue. La similitude des environnements rencontrés dans le nitrure Fe_4N-γ' avec N-Fe-N ⟨100⟩ pourrait conduire à considérer l'austénite comme un nitrure γ' très fortement sous-stœchiométrique, dans lequel lacunes (56 %) et interstitiels (44 %) seraient distribués au

hasard sur les sites réservés à l'azote dans le réseau de γ'. Cette hypothèse conduit pour d_0, d_1, d_2 à des valeurs de 48, 38 et 14 % en contradiction avec les résultats observés.

La faible densité d'environnement II laisse prévoir une interaction interstitiel-interstitiel répulsive cohérente avec l'énergie de 0,95 kcal/mole déterminée par McLellan et Alex ([14]), qui donne à N-Fe-N (1/2) < 100 > une probabilité d'exister beaucoup plus importante qu'à N-N (1/2) < 110 >. Si tous les environnements II correspondaient à N-Fe-N < 100 > environ 40 % des atomes d'azote auraient un second voisin d'azote. L'austénite fer-azote diffère bien d'une solution régulière [([1]), ([15])], mais la différence d'entropie avec une solution au hasard est plus faible que ne le laisse prévoir un calcul fondé sur un modèle qui élimine les configurations N-Fe-N < 100 >, ce qui accroît l'importance de la variation d'enthalpie de dissolution ([14]).

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) D. Atkinson et C. Bodsworth, *J. I. S. I.*, 208, 1970, p. 587.
([2]) N. J. Petch, *J. I. S. I.*, 145, 1942, p. 111.
([3]) K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc.*, 208, 1951, p. 200.
([4]) V. Kandarpa, G. W. Powell, R. A. Erickson et J. W. Spretnak, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 840.
([5]) V. G. Paranjpe, M. Cohen, M. B. Bever et C. F. Floe, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 261.
([6]) T. Bell, *J. I. S. I.*, 206, 1968, p. 1017.
([7]) P. M. Gielen et R. Kaplow, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 49.
([8]) J. M. Genin et P. A. Flinn, *Trans A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1419.
([9]) M. Lesoille et P. M. Gielen, *Met. Trans.*, 3, 1972, p. 2681.
([10]) G. Le Caer et J. Foct (à paraître).
([11]) J. Foct et J. M. Genin (à paraître).
([12]) D. N. Pipkorn, et H. Frauenfelder, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. A 1604.
([13]) J. Foct, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 21.
([14]) R. B. Mc Lellan et K. Alex, *Scripta Met.*, 4, 1970, p. 967.
([15]) C. Bodsworth, *Scripta Met.*, 4, 1970, p. 971.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la teneur en eau des membranes de type Loeb par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de Mmes **Chantal Lemoyne**, **Claudine Noël** et M. **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé, par chromatographie en phase gazeuse, l'influence des conditions de préparation sur la quantité d'eau présente dans les membranes de diacétate de cellulose pour osmose inverse. Nous avons pu établir une corrélation entre le gonflement et le débit de ces membranes.

1. Introduction. — Les caractéristiques de semi-perméabilité des membranes de type Loeb sont fonction des conditions de mise en œuvre. Nous avons donc étudié l'influence de l'additif minéral, de la durée d'évaporation, de la nature du bain d'immersion et du traitement thermique sur la teneur en eau et sur les performances des membranes. Les déterminations de teneur en eau ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

2. Partie expérimentale. — Les membranes sont coulées sur une plaque à pelliculer à partir d'un collodion : diacétate de cellulose « Eastman » E 398-3 (masse : 24 000; taux d'acétyle : 39,8 %) (22,2 g)-acétone (66,7 g)-eau (9,99 g)-sel anhydre (1,11 g).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température du collodion : 4°C;

Épaisseur du collodion : 0,15 mm;

Température de la plaque à pelliculer : — 10°C;

Phase d'évaporation : température — 10°C, durée variable;

Bain d'immersion : température 2-4°C, durée 1 h, composition variable.

Traitement thermique : 1 h à 86°C avec montée en température et refroidissement progressifs.

Les membranes sont séchées entre deux feuilles de papier « Kleenex ». Elles sont conditionnées à poids constant et à température ambiante dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Elles sont, ensuite, dissoutes dans une quantité connue de dioxanne anhydre à laquelle on ajoute un volume déterminé de méthanol.

Les dosages sont effectués à 115°C sous courant d'hélium sur un chromatographe « Jobin-Yvon » par la méthode de l'étalon interne (le méthanol dans notre cas). La colonne de « Porapak » Q (longueur 3 m, diamètre 1/4″) a une granulométrie de 80-100 mesh.

L'incertitude des mesures est de ± 2,0 %.

3. — Résultats et discussion. — L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau. La quantité d'eau présente dans les membranes est fonction du sel contenu dans le collodion et croît dans l'ordre suivant : $ClO_4^- < SCN^- < I^- < NO_3^-$.

TABLEAU

Additif minéral	Durée d'évaporation (s)	Sans traitement thermique		Après traitement thermique	
		eau en poids (%)	débit (l/m².j)	eau en poids (%)	débit (l/m².j)
Sans	0	52,0	14	–	–
	10	47,4	7	–	–
	30	49,5	9	–	–
	60	49,0	–	–	–
	150	49,0	0	44,3	0
	240	49,5	–	–	–
$Mg(ClO_4)_2$	150	49,4	3 820	45,9	520
$Ca(ClO_4)_2$	150	53,8	2 100	45,4	260
$Zn(ClO_4)_2$	150	53,0	1 700	48,7	280
NH_4ClO_4	0	56,1	610	–	–
	10	53,5	820	–	–
	30	52,8	980	–	–
	60	52,4	–	–	–
	150	52,5	5 430	49,3	340
$LiClO_4$	150	54,0	–	49,5	410
KSCN	0	62,8	145	–	–
	10	60,8	21	–	–
	30	60,4	520	–	–
	60	54,5	–	–	–
	150	54,1	670	51,5	94
	240	54,4	–	–	–
NH_4SCN	150	54,1	3 620	50,2	270
KI	150	55,4	26	50,4	15
$Al(NO_3)_3$	0	62,4	160	–	–
	10	60,0	23	–	–
	30	59,1	5	–	–
	60	59,0	–	–	–
	150	58,8	0	53,0	0
	240	58,5	–	–	–

Liquide d'immersion : eau distillée.

Les membranes de faible teneur en eau ont les flux les plus élevés. Notons, cependant, que les membranes sans sel se comportent d'une manière particulière en ce sens qu'elles renferment toujours moins d'eau que les membranes correspondantes avec un additif minéral.

L'influence de la durée d'évaporation se traduit par une diminution rapide du gonflement des membranes pour des phases d'évaporation comprises entre 0 et 30 s. Pour des temps plus longs, le pourcentage d'eau reste constant à la précision des mesures près.

Le débit et la teneur en eau varient dans le même sens pour les membranes réalisées à partir de collodions renfermant KI ou $Al(NO_3)_3$ et en sens inverse lorsque les additifs minéraux sont des perchlorates ou des thiocyanates.

Les travaux de Loeb et Sourirajan [1] ont mis en évidence le départ d'eau des membranes par traitement thermique. Nos résultats semblent montrer que cette perte est plus importante si l'on ajoute des sels précipitants au collodion (I^-, NO_3^-) que si l'additif est un sel solubilisant (ClO_4^-, SCN^-). Un tel comportement peut s'interpréter par l'existence d'un nombre plus ou moins important de liaisons hydrogène polymère-eau suivant le sel considéré.

Par ailleurs, la quantité d'eau contenue dans les membranes est peu sensible à l'addition d'acétone au liquide coagulant. Cependant pour les plus fortes concentrations en acétone (13 % en volume), on observe une légère augmentation du gonflement qui s'accompagne, comme précédemment, d'un accroissement simultané du flux dans le cas de I^- et NO_3^- et d'une chute de flux avec les autres sels.

Enfin, en ce qui concerne les taux de rejet des membranes avant ou après traitement thermique, nous n'avons mis en évidence aucune corrélation avec la quantité d'eau renfermée. Il est vraisemblable qu'un tel échec résulte du fait que, par chromatographie, les déterminations effectuées reflètent essentiellement les caractéristiques du support spongieux, étant donné son volume important par rapport à celui de la couche active qui contrôle les phénomènes de rejet.

4. Conclusion. — Il ressort de la présente étude que, pour les membranes mises en œuvre à partir de collodions, soit sans additif minéral, soit contenant KI ou $Al(NO_3)_3$, il existe une corrélation entre l'accroissement de la teneur en eau et l'augmentation du débit; ceci corrobore les résultats rapportés par Kesting [2].

Dans le cas de collodions avec des perchlorates ou des thiocyanates, on observe, pour les membranes préparées avec divers temps d'évaporation ou différentes compositions du bain d'immersion, qu'une réduction du pourcentage d'eau s'accompagne d'une élévation de débit. Par contre, sur de telles membranes, le traitement thermique a pour effet de diminuer simultanément ces deux grandeurs.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) S. Loeb et S. Sourirajan, *Sea Water Research*, Department of Engineering, University of California, Los Angeles, Report n° 59-46, 1959.

(2) R. E. Kesting, M. K. Barsh et A. L. Vincent, *J. Appl. Polymer Sc.*, 9, 1965, p. 1873.

Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire associé au C. N. R. S., E. S. P. C. I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris-Cedex 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique à haute température du chromite de lanthane.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Traverse** et **René Berjoan**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le chromite de lanthane qui se présente sous la forme cristalline hexagonale à 1000°C reste sous cette forme jusqu'à une température de 1650 ± 20°C. Il subit alors une transformation hexagonale-cubique. On donne l'évolution des paramètres de la maille cristalline entre 1100 et 1900°C.

A température ambiante $LaCrO_3$ est orthorhombique ($P\,b\,n\,m$) et isostructural avec $GdFeO_3$ [1]; les paramètres de la maille orthorhombique sont les suivants : $a = 5{,}477$ Å, $b = 5{,}514$ Å, $c = 7{,}755$ Å. Il présente une transition orthorhombique-rhomboédrique ($R\,\bar{3}\,m$) vers 260°C, qui a été étudiée par plusieurs auteurs [[2], [3], [4]]. Il est bien établi que ce composé se présente sous la forme hexagonale jusqu'à 1000°C [[3], [4]].

Nous avons procédé à l'analyse radiocristallographique de ce composé au-delà de cette température de 1000°C. Nous avons utilisé un dispositif perfectionné de diffractométrie des rayons X à haute température décrit par ailleurs [5]. L'étude a été effectuée dans des conditions d'atmosphère neutre; on a évité de chauffer le produit dans une atmosphère oxydante pour éviter des phénomènes d'oxydation tels que ceux que nous avons pu mettre en évidence dans le système La_2O_3-Cr_2O_3 [6]. Nous avons préféré préparer le produit utilisé par calcination de mélanges en proportions convenables de La_2O_3 et Cr_2O_3 plutôt que par cofusion dans un four à concentration de rayonnement; on obtient ainsi un meilleur contrôle de la cristallinité et de la composition du produit.

Les résultats obtenus apparaissent sur les figures 1 et 2. Les paramètres de la maille hexagonale sont a et c; les paramètres de la maille rhomboédrique l et α. Ces paramètres sont reliés entre eux par les relations suivantes

$$l = \frac{a}{3}\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2} \quad \text{et} \quad \sin\frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}} = \frac{a}{2l}.$$

La maille hexagonale contient six molécules de $LaCrO_3$; le volume moléculaire est donc donné par la relation $V = a^2\, c\, \sqrt{3}/2 \times 1/6$.

On constate qu'à 1100°C la déformation de la maille par rapport à la maille idéale cubique pérovskite est encore relativement forte ainsi que l'avaient déjà noté Geller et Raccah [4]; les paramètres de la maille hexagonale sont les suivants : $a = 5{,}558$ Å, $c = 13{,}521$ Å. Lorsque la température augmente l'écart entre l'angle de la maille rhomboédrique α

et l'angle de 60° correspondant à la maille idéale cubique décroît d'une façon sensiblement linéaire. On note également une dilatation sensiblement linéaire de la maille hexagonale suivant les axes a et c : le rapport c/a augmente simultanément et tend à prendre la valeur $\sqrt{6}$ correspondant à la maille cubique. Ces phénomènes correspondent à une évolution progressive de la structure hexagonale vers la structure cubique.

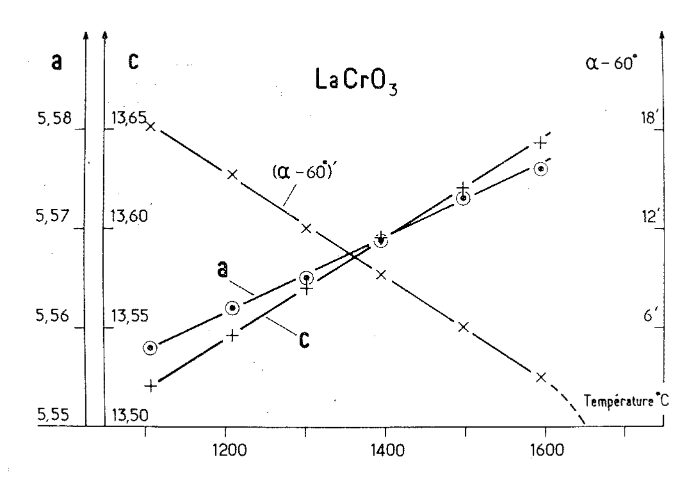


Fig. 1. — Évolution des paramètres a et c de la maille hexagonale et de l'angle de la maille rhomboédrique α moins 60° en fonction de la température pour $LaCrO_3$.

En admettant une évolution linéaire de la variation de l'angle $\beta = \alpha\text{-}60°$ avec la température, on est conduit à envisager une température de transition très peu inférieure à 1700°C. En fait, à cette température le produit est déjà cubique. On a donc une légère accélération du phénomène au voisinage de la transition. On note aussi une petite anomalie de dilatation entre 1630 et 1670°C; elle apparaît sur la figure 2 donnant l'évolution du volume moléculaire en fonction de la température. La transition hexagonale-cubique pourrait donc avoir lieu à la température de 1650 ± 20°C.

La dilatation du produit sous la forme cubique a été étudiée jusqu'à 1900°C. L'incertitude sur les mesures est plus grande dans ce cas que pour les mesures effectuées à plus basse température sur la forme rhomboédrique. Les résultats semblent cependant confirmer l'existence d'une légère augmentation de volume à la transition. La dilatation serait sensiblement linéaire en fonction de la température et le coefficient de dilatation en volume serait sensiblement le même sous la forme cubique et sous la forme rhomboédrique.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus sur les variations de résistivités de $LaCrO_3$, en fonction de la température, par

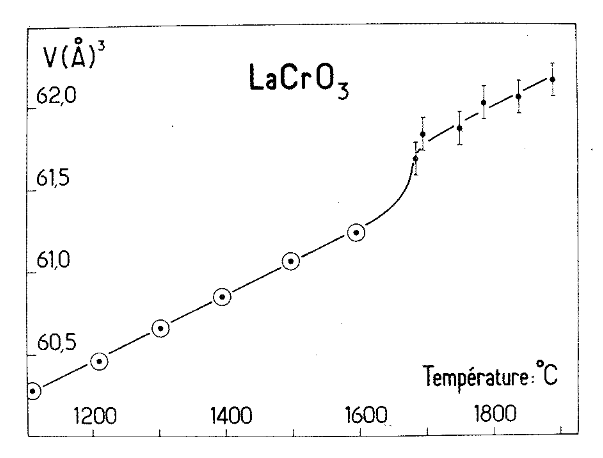


Fig. 2. — Évolution du volume moléculaire de $LaCrO_3$ sous la forme hexagonale ⊙ et sous la forme cubique ⫯ en fonction de la température.

J. S. Ruiz, A. M. Anthony et M. Foëx ([3]). D'après ces auteurs le changement de structure orthorhombique-hexagonale est responsable d'une première anomalie dans les variations de la résistivité. Une seconde anomalie a été notée vers 1000°C; elle ne peut pas être rapportée à un changement de structure cristalline. D'après les résultats donnés par ailleurs ([6]) les échantillons de chromite de lanthane chauffés en atmosphère oxydante à cette température sont susceptibles de changer légèrement de composition; ce phénomène pourrait expliquer la deuxième anomalie. Enfin à 1650°C, il pourrait apparaître encore une autre anomalie dont serait responsable le changement de structure hexagonale-cubique.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) S. Geller, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 243.
([2]) V. N. Pavlikov, L. M. Lopato et S. G. Tresviatskii, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Neorgan. Materialy*, 2, 1966, p. 679.
([3]) J. S. Ruiz, A. M. Anthony et M. Foëx, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1271.
([4]) S. Geller et P. M. Raccah, *Phys. Rev.*, B, 2, n° 4, 1970, p. 1167.
([5]) J. P. Traverse et J. M. Badie, *Symposium on high temperature techniques*, Vienne, 3-7 septembre 1973.
([6]) R. Berjoan, J. P. Traverse et J. P. Coutures, *Rev. Chim. Min.* (à paraître).

Laboratoire des Ultra-Réfractaires,
C. N. R. S., Odeillo,
B. P. n° 5 *Odeillo,*
66120 *Font-Romeu.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-*[6.5.0.0$^{2.7}$] *tridécatriène-*2.4.6 *ol*-1. Note (*) de MM. **Alain Courtois, Jean Protas, Gérald Guillaumet** et **Paul Caubère**, présentée par M. Jean Wyart.

Le parabromobenzoate du tricyclo-[6.5.0.0$^{2.7}$] tridécatriène-2.4.6 ol-1 cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P $2_12_12_1$ (n° 19), avec a = 13,29 Å, b = 20,23 Å et c = 6,35 Å. La structure cristalline a été résolue en déconvoluant la fonction de Patterson et à l'aide de la méthode de l'atome lourd. L'indice résiduel R est égal à 0,095.

La condensation dans le tétrahydrofuranne de l'énolate de la cyclo-heptanone sur le benzyne conduit [1], avec un excellent rendement (95 %) à un benzocyclobuténol unique. A l'encontre de l'homologue obtenu à partir de l'énolate de la cyclohexanone, une jonction *trans* entre les cycles en C 4 et C 7 paraît moins défavorable et la formation d'un seul isomère ne nous permet pas de préciser la nature *cis* ou *trans* de cette jonction à la seule vue des spectres RMN, infrarouge et ultraviolet. D'autre part, dans le parabromobenzoate du tricyclo-[6.4.0.0$^{2.7}$] dodécatriène-2.4.6 ol-1, le cycle saturé a une conformation bateau [2] et l'étude du spectre RMN montre qu'elle se conserve en solution. Compte tenu de la différence de comportement chimique entre les alcools cyclohexanique et cyclohepta-nique, il nous a paru intéressant de déterminer la stéréochimie et la conformation de ce dernier. Nous avons préparé des monocristaux du para-bromobenzoate correspondant (F 141-142°) en vue d'étudier sa structure cristalline par diffraction des rayons X.

Le parabromobenzoate considéré cristallise dans le système ortho-rhombique, hémiédrie P $2_12_12_1$ (n° 19 des *Tables internationales*) avec les paramètres suivants : $a = 13{,}29$ Å, $b = 20{,}23$ Å, $c = 6{,}35$ Å ($V = 1707$ Å^3, $d_c = 1{,}32$ g/cm^3, Z = 4). L'enregistrement a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles (rayonnement : CuK_α, 1087 réflexions observées). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'étude de la fonction de Patterson a fourni les coordonnées approchées de l'atome de brome.

Les facteurs de structure utilisant la contribution de cet atome ont permis de calculer les sections de la densité électronique et les sections différences $\rho_o - \rho_c$. Les coordonnées approchées des atomes ont été affinées par une méthode de moindres carrés. La position des atomes d'hydrogène a été déterminée par calcul. Après leur introduction dans l'affinement, l'indice résiduel $R = \sum \left| |F_0| - |F_c| \right| / \sum |F_0|$ s'est abaissé à 0,095. Les tableaux rassemblent les coordonnées atomiques d'une molécule ainsi que les coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope individuel pour les atomes autres que les hydrogènes et le facteur isotrope affecté aux hydrogènes selon la relation $B_H = 1{,}6 \times B_c - 2{,}0$ [3].

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)
(L'écart type sur les coordonnées figure entre parenthèses)

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br......	249 (2)	521 (1)	2 514 (5)	97	30	806	— 10	— 29	— 14
CP 1....	2 427 (14)	—1 237 (9)	1 381 (24)	0	15	269	50	100	— 89
CP 2....	1 776 (15)	—1 060 (12)	—249 (32)	52	13	525	80	—265	— 33
CP 3....	1 102 (20)	— 496 (14)	128 (44)	31	44	426	23	30	— 68
CP 4....	1 138 (17)	— 205 (11)	2 119 (43)	29	13	1066	133	—283	—123
CP 5....	1 802 (18)	— 390 (11)	3 613 (31)	26	19	405	76	— 31	— 97
CP 6....	2 433 (19)	— 916 (10)	3 294 (20)	62	26	348	— 18	—163	— 56
C.......	3 062 (16)	—1 800 (9)	947 (27)	24	24	78	28	65	8
O 1.....	3 648 (11)	—1 985 (6)	2 669 (15)	54	29	156	0	— 1	— 7
O 2.....	3 159 (13)	—2 087 (7)	—784 (22)	76	29	273	1	28	— 54
C 1.....	4 402 (11)	—2 510 (9)	2 443 (23)	25	16	289	39	— 19	— 53
C 2.....	3 979 (18)	—3 176 (8)	1 854 (21)	47	25	265	— 31	— 30	— 55
C 3.....	3 558 (18)	—3 562 (11)	255 (30)	67	27	410	— 37	12	— 57
C 4.....	3 383 (20)	—4 215 (13)	692 (46)	124	28	390	— 60	—125	173
C 5.....	3 621 (20)	—4 469 (10)	2 694 (36)	52	26	587	19	199	—106
C 6.....	4 063 (22)	—4 074 (12)	4 408 (35)	79	31	128	— 55	— 18	212
C 7.....	4 174 (24)	—3 426 (8)	3 905 (32)	104	22	243	— 78	61	26
C 8.....	4 579 (20)	—2 773 (11)	4 783 (30)	188	37	126	—110	—220	75
C 9.....	5 674 (18)	—2 791 (10)	5 529 (37)	46	19	391	8	— 44	— 50
C 10....	6 104 (20)	—2 123 (16)	5 873 (36)	28	61	64	3	164	30
C 11....	6 589 (23)	—1 774 (13)	3 880 (37)	40	50	550	106	—115	—193
C 12....	5 795 (22)	—1 630 (13)	2 056 (26)	92	31	327	— 37	—282	217
C 13....	5 271 (18)	—2 238 (12)	1 137 (34)	78	29	175	— 47	28	17

TABLEAU II

Atomes d'hydrogène

Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) et facteur d'agitation thermique isotrope

Atomes	x	y	z	B_j (Å²)
HP 2.....	177	—132	—171	3,91
HP 3.....	61	— 32	—107	4,85
HP 5.....	184	— 12	507	5,11
HP 6.....	293	—108	452	2,94
H 3......	338	—335	—125	3,80
H 4......	307	—453	— 48	5,50
H 5......	347	—498	299	7,47
H 6......	427	—428	590	8,67
H 8......	410	—255	593	6,38
H 91.....	571	—306	698	4,77

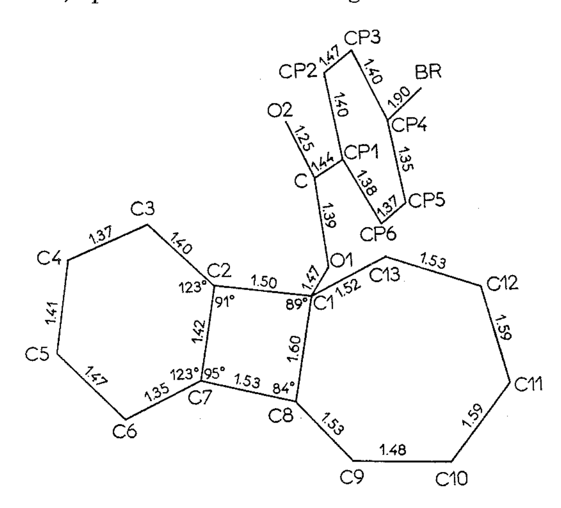
Atomes	x	y	z	B_j (Å²)
H 92.....	612	—304	437	4,77
H 101....	551	—181	644	10,57
H 102....	668	—217	705	10,57
H 111....	691	—131	437	6,56
H 112....	717	—209	327	6,56
H 121....	523	—131	268	6,72
H 122....	618	—138	80	6,72
H 131....	498	—211	— 38	5,04
H 132....	582	—262	97	5,04

La figure, projection de la molécule sur le plan moyen déterminé par les atomes C 3, C 6, C 9 et C 13, indique les valeurs des distances interatomiques en angströms et les valeurs des angles de liaisons dans le cycle à quatre carbones. Les écarts-type sont de l'ordre de 0,03 Å pour les distances et de 1,5 à 2° pour les angles.

Le modèle moléculaire réalisé à partir de ces résultats montre que le cycle à sept atomes de carbone possède une conformation chaise. En

effet les atomes C 9, C 10, C 12 et C 13 déterminent un plan à 0,001 Å près, les atomes C 1 et C 8 sont situés, respectivement à 1,12 et 1,16 Å de ce plan, et l'atome C 11 à 0,71 Å de l'autre côté du plan. Le noyau benzénique C 2 à C 7 est plan à 0,03 Å près, l'atome C 8 est dans ce plan, alors que l'atome C 1 qui porte la fonction alcool se trouve à 0,1 Å hors du plan. Les résultats concernant le groupement parabromobenzoate sont conformes à ceux obtenus habituellement [(2), (4), (5)].

Cette étude établit sans ambiguïté la stéréochimie *cis* du parabromobenzoate considéré, permettant d'envisager une condensation syn de



l'énolate sur l'aryne lors de la formation de l'alcool. A l'aide des conformations déterminées (2), nous pensons expliquer les différences de réactivités chimiques rencontrées entre les alcools cyclohexaniques et cycloheptaniques, notamment leur ouverture en milieu basique (6).

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) P. Caubère, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 302.

(2) A. Courtois, J. Protas, G. Guillaumet et P. Caubère, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 407.

(3) P. Goldstein, K. Seff et K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 778.

(4) A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubère, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2162.

(5) A. Courtois, J. Protas, J. J. Brunet et P. Caubère, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 479.

(6) P. Caubère, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4676.

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.;
G. G. et P. C. :
Laboratoire de Chimie organique I, Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure des apatites phosphocalciques carbonatées de type* B. Note (*) de M. **Jean-Claude Labarthe**, Mlle **Monique Therasse**, MM. **Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que la structure des apatites carbonatées de type B dérive de celle de l'hydroxyapatite en faisant intervenir la substitution d'un ion PO_4^{3-} par un ion CO_3^{2-} et la formation simultanée de lacunes dans les sites Ca_{II}^{2+} et OH^- voisins de l'ion CO_3^{2-}. La structure lacunaire ainsi formée permet de rendre compte de la présence d'ions Ca^{2+} et OH^- excédentaires.

On sait que les apatites de type B diversement carbonatées et exemptes d'ions alcalins, dans lesquelles les ions carbonate sont localisés dans les sites XO_4, se forment par coprécipitation, entre 80 et 100°C, de carbonate et de phosphate de calcium [1]. Ces apatites sont hexagonales et leurs paramètres cristallographiques varient de façon régulière en fonction du nombre d'ions carbonate par maille.

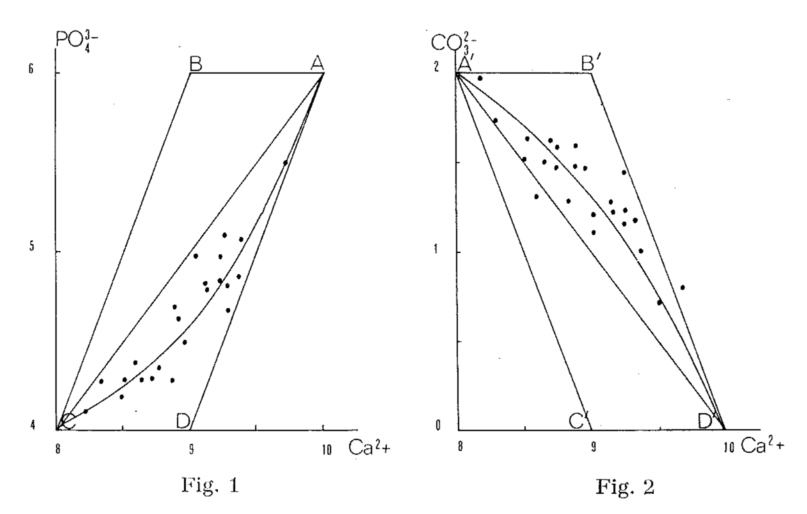


Fig. 1   Fig. 2

Fig. 1. — Variation du nombre d'ions phosphate en fonction du nombre d'ions calcium par maille.

Fig. 2. — Variation du nombre d'ions carbonate en fonction du nombre d'ions calcium par maille.

Le dosage des échantillons et la détermination de leur masse volumique ont permis de calculer pour chacun d'entre eux le contenu de la maille. Les résultats de cette étude sont reportés sur les diagrammes des figures 1, 2 et 3. On observe que le nombre d'ions PO_4^{3-}, CO_3^{2-} ou OH^- par maille ne varie pas de façon simple en fonction du nombre d'ions calcium, mais

on peut établir les formules limite :

$$Ca_8(PO_4)_4(CO_3)_2 \quad \text{et} \quad Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2.$$

On constate également que le nombre total d'ions CO_3^{2-} et PO_4^{3-} par maille est toujours égal à 6 et que le nombre d'ions OH^- et Ca^{2+} diminue lorsque le nombre d'ions CO_3^{2-} augmente.

On peut rendre compte des résultats précédents en condisérant, comme le montrent les rayons X, que toutes ces apatites sont isomorphes de l'hydroxyapatite. Cet isomorphisme implique que les anions ne peuvent être

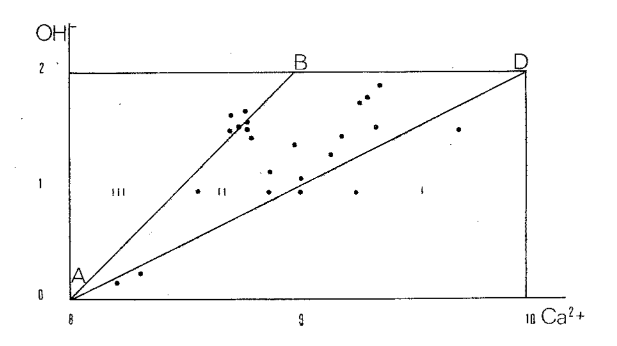


Fig. 3. — Variation du nombre d'ions hydroxyle en fonction du nombre d'ions calcium par maille. I et III : domaines interdits par la formule $Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u}$.

localisés que dans les sites XO_4 et les sites centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal. La spectrométrie infrarouge montre que les ions CO_3^{2-} ne sont pas, dans ce cas, centrés sur les axes sénaires hélicoïdaux [2] ; on peut en déduire qu'ils occupent nécessairement les sites XO_4 : de ce fait, les sites XO_4, au nombre de six par maille, sont toujours complètement remplis comme le montre l'expérience.

On sait, par ailleurs, que le nombre d'ions centrés sur les axes sénaires hélicoïdaux, est, au maximum, égal à 2 par maille et que le nombre de cations est, au plus, égal à 10 par maille [3]. Dans ces conditions on peut exprimer la composition des apatites carbonatées par la formule générale

(*a*) $$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_z, \qquad 0 \leq z \leq 2.$$

L'électroneutralité exige que

(*b*) $$z = 2 + y - 2x.$$

On peut déduire des relations (*a*) et (*b*) la double inégalité

$$0 \leq 2 + y - 2x \leq 2.$$

L'exploitation de cette dernière relation permet de déterminer des domaines de composition à l'intérieur desquels ces conditions sont respectées. On voit des représentations partielles de ces domaines sur les

figures 1 et 2 où elles apparaissent sous la forme des parallélogrammes ABCD (*fig.* 1) et A′B′C′D′ (*fig.* 2). On constate que tous les points expérimentaux se trouvent à l'intérieur de ces domaines.

Cependant, ces points occupent uniquement une partie des zones permises par les inégalités précédentes : on peut formuler une hypothèse restrictive en considérant que l'électroneutralité doit se réaliser dans un élément de volume aussi réduit que possible. Si on admet, en effet, que la substitution d'un ion PO_4^{3-} par un ion CO_3^{2-} doit être accompagnée de l'élimination

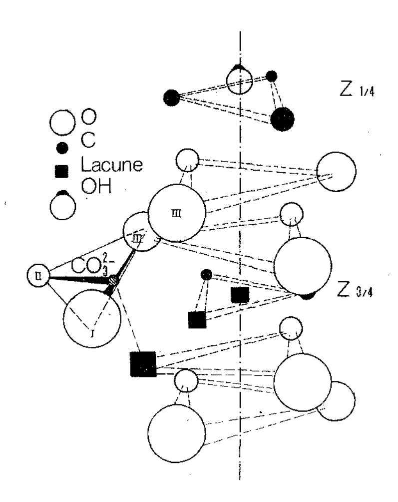


Fig. 4. — Perturbations affectant le réseau au voisinage de l'axe senaire hélicoïdal lorsqu'un ion carbonate est fixé dans un site XO_4.

d'un ion Ca^{2+} et d'un ion OH^- en proximité immédiate, il doit apparaître simultanément trois lacunes voisines représentées sur la figure 4 et correspondant à un atome d'oxygène, un ion Ca^{2+} et un groupement OH^-. Dans ces conditions les trois oxygènes de l'ion carbonate occupent un plan défini par trois des quatre oxygènes d'un groupement PO_4^{3-}. La normale à ce plan fait un angle de 35° avec l'axe sénaire hélicoïdal (*fig.* 4) : cette valeur est en excellent accord avec les résultats obtenus par Elliott [4].

En tenant compte de cette hypothèse restrictive, la formule générale des apatites carbonatées devient

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x} \quad \text{avec} \quad 0 \leq x \leq 2.$$

Nous avons tracé les droites AC, A′D′ et AD qui correspondent à cette formule sur les diagrammes des figures 1, 2 et 3 : on constate que les apatites contiennent toujours un excès de Ca^{2+} et OH^- par rapport à la

formule proposée; cela nous a conduits à adopter pour les apatites carbonatées la formule générale

$$Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u} \quad \text{avec} \quad 0 \leq x \leq 2 \quad \text{et} \quad 0 \leq u \leq \frac{x}{2},$$

la dernière relation exprimant que le nombre d'ions OH^- ne peut pas être supérieur à 2. En définitive, tout se passe comme si l'apatite carbonatée dont nous avons imaginé la structure (*fig.* 4) retenait dans les sites lacunaires des ions Ca^{2+} et des ions OH^-.

On pourrait penser que les trois lacunes évoquées précédemment sont occupées par deux ions OH^- et par un ion Ca^{2+}. Cela satisferait à la condition de l'électroneutralité localisée mais cette hypothèse est en désaccord avec nos observations : elle permettrait en particulier d'imaginer des apatites carbonatées dont tous les sites cationiques seraient occupés, contrairement aux résultats obtenus. Nous pensons donc que les deux ions OH^- sont fixés sur les sites centrés sur les axes sénaires hélicoïdaux. Dans ces conditions, l'interprétation des phénomènes observés par spectrométrie infrarouge après décarbonatation de ces apatites [1] est probablement plus complexe que celle que nous avions initialement imaginée.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) J. C. Labarthe, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 349.

(2) J. C. Trombe, G. Bonel et G. Montel, *C. R. Coll. Int. Phosph. Min. Solides*, Toulouse, 16-20 mai 1967 (1).

(3) M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, *Nature*, 204, 1964, p. 1050.

(4) J. C. Elliott, *Thèse*, Londres, 1964.

Institut National Polytechnique,
Laboratoire
de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31078 Toulouse-Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectroscopies infrarouge, de résonance paramagnétique électronique et de photoélectrons, de l'interaction des gaz partenaires propylène-oxygène avec l'hémipentoxyde de vanadium.* Note (*) de MM. **Marcel Valdelièvre**, **Gérard Dechy** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'interaction des gaz partenaires propylène-oxygène avec V_2O_5 conduit à la formation d'un « composé superficiel » dans lequel le vanadium est présent à plusieurs degrés d'oxydation. La mobilité des oxygènes de cette « surface » est accrue, par contre les liaisons V=O et V—O—V sont affectées et cette double origine de l'oxygène nuit à la sélectivité.

Nous avons proposé un mécanisme red-ox [1] pour l'oxydation du propylène sur catalyseur V_2O_5 et confirmé la participation des atomes d'oxygène du solide [2]. La présente étude spectroscopique a pour but

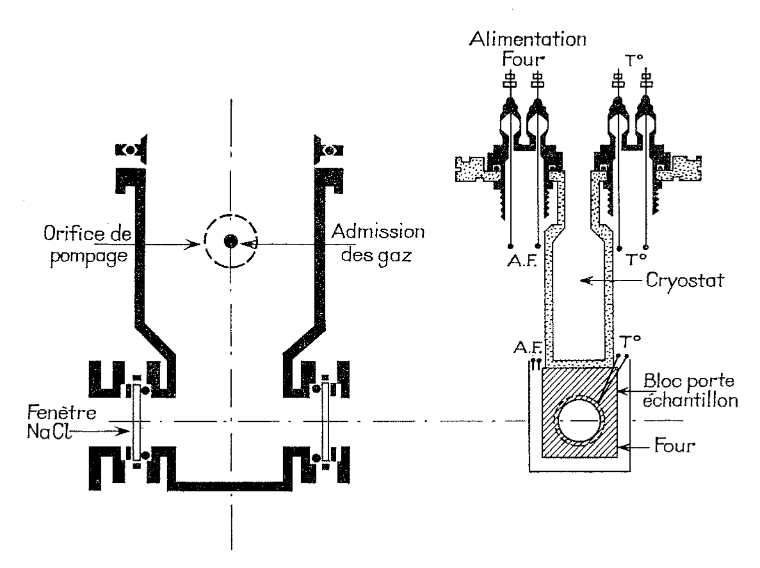


Fig. 1

de préciser les rapports existant entre l'évolution morphologique du catalyseur en présence des gaz partenaires propylène-oxygène et son activité catalytique dans l'oxydation de cet hydrocarbure.

Spectroscopie infrarouge. — L'observation *in situ* de l'interaction gaz partenaires-catalyseur, à des températures comprises entre 0 et 400°C, a nécessité la réalisation d'une cellule infrarouge. L'enceinte, en acier

inoxydable, est composée d'une enveloppe externe et d'un couvercle relié au porte-échantillon par un tube permettant le refroidissement à l'aide d'une circulation de fluide (*fig.* 1). Le chauffage est assuré par un micro-four entourant le spécimen. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple situé au niveau du solide. Cette sonde constitue également l'organe de détection du système de thermorégulation. Une installation d'ultra-vide a permis d'obtenir des pressions inférieures à 10^{-5} Torr dans la cellule [3].

TABLEAU I

Spectres de références (cm^{-1})		Adsorption de propylène sur V_2O_5			Mise sous vide	Atm. d'oxygène
V_2O_5	Propylène	P de propylène en Torr : 25			$P = 10^{-3}$ Torr	P = 200 Torr
T = 206°C	T = 23°C	T = 23°C	T = 170°C	T = 190°C	T = 190°C	T = 190°C
–	3 095 M	3 095 M	3 095 M	3 095 M	–	–
–	2 932 F	2 932 F	2 932 F	2 932 F	–	–
–	1 669 M	1 669 M	1 669 M	1 669 M	–	–
–	1 647 M	1 647 M	1 647 M	1 647 M	–	
–	1 469 M	1 469 M	1 469 M	1 469 M	–	–
1019 F	–	1 019 F	1 019 M	1 019 f	1019 f	1019 F
–	990 M	990 M	990 M	990 M	–	–
–	–	–	976 f	976 F	976 F	976 f
–	–	–	920 f	920 F	920 F	920 f
–	909 F	909 F	909 F	909 F	–	–
818 F	–	818 F	818 M	818 f	818 f	818 F

Le catalyseur, mis en suspension dans l'éther, est déposé sur une lame de NaCl, après évaporation la pastille est introduite dans le porte-échantillon.

Nous avons vérifié l'absence de réaction entre les matériaux de l'appareillage et les produits analysés.

L'évolution du spectre infrarouge en fonction de la température de dégazage (sous 10^{-5} Torr) de l'échantillon de V_2O_5, indique un affaiblissement des bandes d'absorption situées à 1025 et 818 cm^{-1}. Les variations d'intensité de ces fréquences, caractéristiques respectivement des liaisons V=O et V—O—V [4], montrent que l'oxygène libéré à la surface du solide provient de deux sites différents du réseau cristallin.

Les spectres infrarouges sont ensuite réalisés, à une température comprise entre 23 et 206°C, sous une pression de propylène de 25 Torr puis sous un vide de 10^{-3} Torr et enfin après admission d'oxygène sous 200 Torr. Le tableau I rassemble les valeurs des fréquences et des intensités correspondant aux bandes d'absorption enregistrées dans les conditions opératoires précédemment énoncées. Ces divers tests prouvent

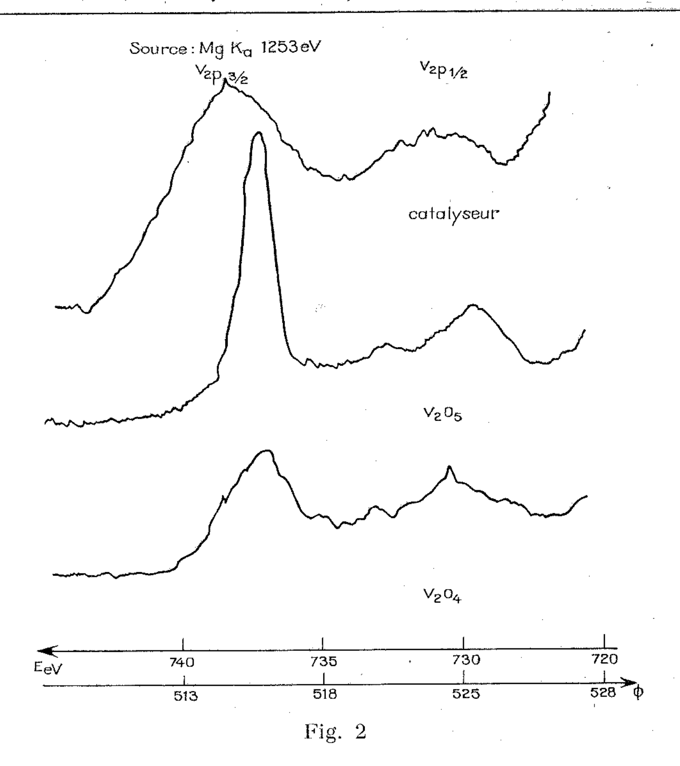


Fig. 2

que les deux nouvelles bandes, situées à 920 et 976 cm^{-1}, non attribuables à V_2O_5 ou au propylène, proviennent d'une évolution du catalyseur. En effet la stabilité thermique sous oxygène de l'éventuel composé exclue la présence d'éthers vinyliques à la surface de l'échantillon, bien que ces

TABLEAU II

Raie	Énergie de liaisons (eV)		
	V_2O_5	V_2O_4	Catalyseur
V 2 *s*	631	631	629
O 1 *s*	528,6	529	527
V 2 $p^{1/2}$	523,2	522,7	521,4
V 2 $p^{3/2}$	515,5	516	514,4
V 3 *s*	69,3	69	68
V 3 *p*	41	41	40
O 2 *s*	20,5	21,2	20,5

produits possèdent des vibrations caractéristiques dans ce domaine de fréquence. La disparition des bandes spécifiques des groupements $—CH_2—$ confirme d'ailleurs l'absence de dérivés organiques après traitement du catalyseur sous vide ou sous oxygène.

Au cours d'une étude infrarouge sur l'interaction cyclohexane-V_2O_5, K. Tarama ([5]) a noté l'apparition d'une raie nouvelle à 980 cm^{-1} conco-

mitante avec une diminution d'intensité de la vibration à 1025 cm^{-1} caractéristique de la liaison V=O. L'auteur ne mentionne pas l'existence d'une bande inédite vers 920 cm^{-1}. L'apparition de ce pic semble donc liée à l'action du propylène sur l'oxygène participant aux liaisons V—O—V, ceci explique aussi l'affaiblissement de la vibration à 818 cm^{-1}.

Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. — L'intensité du signal R. P. E., attribué à la présence d'ion V^{4+} dans l'hémipentoxyde de vanadium [6], est fonction de la température de dégazage de l'échantillon. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie infrarouge.

Les spectres enregistrés en fonction de la température à laquelle s'effectue l'interaction propylène-catalyseur, montrent que l'intensité du signal est constante dans la gamme 20-170°C. Par contre, au-delà de 170°C la raie R. P. E. croît fortement et d'une façon monotone avec la température du traitement. Ceci correspond à l'augmentation des centres paramagnétiques résultant de l'interaction propylène-V_2O_5.

Spectroscopie de photoélectrons. — Les spectres photoélectroniques ont été réalisés sur un appareil « VEECO-ESCA 3 ». L'énergie de liaison des électrons 1 *s* du carbone de pollution (284,4 eV) est prise comme étalon interne.

L'étude concerne, d'une part les oxydes V_2O_5 et V_2O_4 qui serviront de référence; d'autre part, l'échantillon de V_2O_5 utilisé comme catalyseur d'oxydation dans les conditions suivantes : P_{totale} : 760 Torr, $P_{O_2}/P_{C_3H_6} = 2{,}2$, T = 410°C et t = 4 h.

Les pics du doublet V $2p^{1/2}$ — V $2p^{3/2}$ présentent une largeur anormale dans le cas du catalyseur (*fig.* 2). Cet élargissement confirme la présence de vanadium à plusieurs degrés d'oxydation. L'énergie de liaison des électrons est minimale pour le catalyseur (tableau II).

Ce travail a été réalisé avec l'aide matérielle de la « Compagnie Française de Raffinage ».

(*) Séance du 5 mars 1973.

[1] J. Mars et D. W. Van Krevelen, *Chem. Engng. Sci.*, 3, 1954, p. 41.
[2] M. Valdelièvre, *Thèse*, Lille, 1972.
[3] G. Dechy, *Thèse*, Lille, 1972.
[4] Y. Kera et K. Hirota, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3973.
[5] K. Tarama, *Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1, 1964, p. 283.
[6] K. Hirota et K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 3017.

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases non stœchiométriques de structure pyrochlore d'antimoniates alcalins et de terres rares.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Vinson** et **Jean-Pierre Faurie**, présentée par M. Georges Champetier.

Une série nouvelle de phases inédites d'antimoniates alcalins et de terres rares a été préparée. Ces phases sont non stœchiométriques et cristallisent dans une structure de type pyrochlore.

Pour la phase obtenue à l'air avec l'yttrium le motif formulaire relatif à la maille a pour composition $M_5Y_3Sb_{18}O_{52}$.

Dans le cadre d'un travail sur les antimoniates de terres rares, relatif à l'étude des relations propriétés optiques-structures nous avons mis en évidence l'existence d'antimoniates doubles d'alcalins et de terres rares.

En opérant à l'air, à 1100°C pendant 24 h, la réaction d'un mélange de composition :

$$M_2CO_3 + R_2O_3 + 4\ Sb_2O_3,$$

(où M ≡ Na, K, Rb, Cs; R ≡ Y, Bi, lanthanides) conduit à l'obtention de phases dont l'étude, par analyse radiocristallographique, révèle une structure de symétrie cubique et de type pyrochlore.

Des travaux antérieurs [(1), (2), (3)], concernant la préparation de certains antimoniates tels $CaSb_2O_6$, $LiSbO_3$ et $TlSbO_3$, montrent que pour des conditions opératoires analogues, c'est le degré V de l'antimoine qui est stabilisé dans ces phases.

Afin de confirmer l'existence de l'antimoine à l'état de Sb^{5+}, nous avons opéré en tubes scellés de platine. Si les produits de départ, mis en réaction sont :

$$— K_2O + Y_2O_3 + 4\ Sb_2O_5,$$

nous obtenons une phase unique de type pyrochlore identique à celle obtenue à l'air :

$$— K_2O + Y_2O_3 + 4\ Sb_2O_3,$$

nous avons un mélange complexe de phases parmi lesquelles nous trouvons une petite quantité de pyrochlore.

$$— K_2O + Y_2O_3 + 4\ Sb_2O_3 + n\ KClO_3,$$

$KClO_3$ étant utilisé comme agent oxydant (KCl ne réagit pas avec le pyrochlore), pour des quantités croissantes de chlorate, la phase pyrochlore devient progressivement de plus en plus importante au sein du mélange; et pour $n = 8/3$, c'est-à-dire pour la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale de Sb^{3+} en Sb^{5+}, le mélange n'est plus constitué que par le pyrochlore et KCl.

Pour ces proportions (1/1/4), que nous opérions en tubes scellés ou à l'air, nous détectons toujours, à l'état de traces, la présence sur les spectres, de diffraction X, de Y_2O_3. Ces traces sont relativement plus importantes lorsque la réaction est conduite à l'air, ce qui provient d'une volatilisation de l'oxyde d'antimoine et du carbonate alcalin.

En vue d'une détermination plus précise de la composition de la phase, nous avons étudié la partie du diagramme ternaire : M_2O-Y_2O_3-Sb_2O_5, autour du point correspondant aux proportions respectives 1/1/4; notre choix s'est porté sur le diagramme ternaire K_2O-Y_2O_3-Sb_2O_5. En opérant

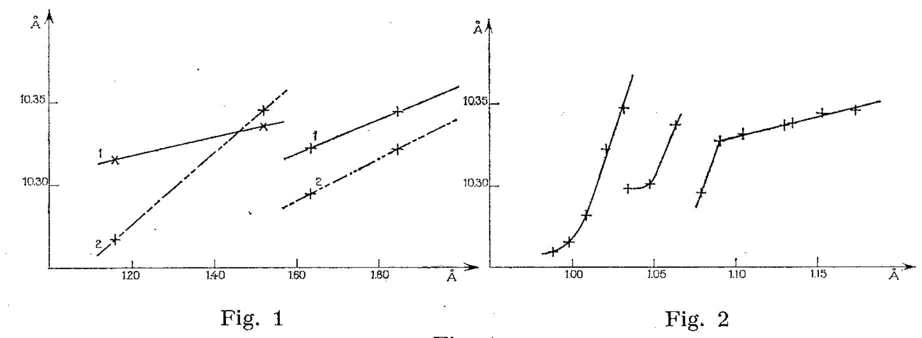


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1

Courbes 1 et 2 : $a_0 = f(r\,M^+)$; (1) : R = Bi, (2) : R = Y.

Fig. 2

Courbe 3 : $a_0 = f(r\,R^{3+})$ (M = K).

en tubes scellés de platine à 1100°C, la phase cubique pure est obtenue dans un domaine approximativement limité par les quatre points correspondant aux proportions indiquées dans le tableau I :

TABLEAU I

Moles (%)	Cations Sb	K	Y
A	80	10	10
B	68	16	16
C	73	20	7
D	60	30	10

Une étude plus précise de ces limites est actuellement en cours.

Dans ce diagramme, on note, en fonction de la composition, de légères variations du paramètre et des intensités des raies de diffraction. Lorsque, pour une même température, la réaction est conduite à l'air ou sans courant d'oxygène, on stabilise toujours la même phase après refroidissement.

Une comparaison du paramètre et des intensités de la phase obtenue à l'air, à celles du diagramme, nous permet de proposer une composition répondant approximativement aux proportions suivantes :

$$K_2O : 20\,\%, \quad Y_2O_3 : 10\,\%, \quad Sb_2O_5 : 70\,\%.$$

Lorsque nous opérons à partir de ces proportions, avec toutefois un léger excès de Sb_2O_5 et de R_2O, pour compenser la volatilisation, la phase pyrochlore est obtenue pure.

Lorsque Y_2O_3 est substitué par Bi_2O_3, nous n'obtenons pas d'excès d'oxyde de bismuth qui doit vraisemblablement se sublimer à une température inférieure. Les dosages par fluorescence X effectués sur les phases pures au bismuth, lorsque M ≡ Rb donnent les résultats suivants :

Rb_2O : 19,2 %, Bi_2O_3 : 11,5 %, Sb_2O_5 : 69,2 %.

Des proportions relatives identiques d'antimoine et de bismuth sont obtenues pour M ≡ Na, K et Cs.

TABLEAU II

Cations M^+	R	a_0 [Å (±0,005 Å)]	d_{th}	d_{exp}
Na.	Y....	$10,26_6$	5,23	5,15
	Bi....	$10,31_6$	5,69	5,65
K.	Y....	$10,34_7$	5,23	5,25
	Bi....	$10,33_6$	5,79	5,78
	Lu...	$10,26_0$	–	–
	Yb...	$10,26_5$	–	–
	Tm...	$10,28_1$	5,69	(5,61)
	Er...	$10,32_2$	–	–
	Ho...	$10,29_8$	5,65	5,55
	Dy...	$10,30_1$	–	–
	Tb...	$10,33_7$	–	–
K.	Gd...	$10,29_5$	5,62	5,54
	Eu...	$10,32_7$	–	–
	Sm...	$10,33_0$	–	–
	Nd...	$10,33_7$	5,50	5,47
	Pr...	$10,34_3$	5,46	5,40
	Ce...	$10,34_5$	–	–
Rb.	Y....	$10,30_0$	5,66	5,69
	Bi...	$10,32_3$	6,15	6,13
Cs.	Y...	$10,32_2$	5,97	5,87
	Bi...	$10,34_5$	6,50	6,35

La détermination de la formule molaire relative à la maille cristalline conduit à proposer, comme la plus probable, la stœchiométrie : $M_5Y_3Sb_{18}O_{52}$; si l'on admet comme classique pour la maille élémentaire de type pyrochlore, le nombre de huit motifs formulaires, nous obtenons une formule molaire globale de type

$$M_{0,625}R_{0,375}Sb_{2,25}O_{6,5}$$

Nous avons consigné dans le tableau la valeur du paramètre cubique de certaines phases obtenues. Les courbes tracées notent l'évolution des paramètres en fonction des rayons ioniques des cations [selon Shannon et Prewitt ([4])] :

Courbe (1) : R ≡ Bi; $a_0 = f(r\,M^+)$;
» (2) : R ≡ Y; $a_0 = f(r\,M^+)$;
» (3) : M ≡ K; $a_0 = f(r\,R^{3+})$.

Ces courbes montrent que les paramètres ne suivent pas de loi continue en fonction de la taille des cations, des cassures très nettes apparaissent.

Les essais de positionnement dans les sites classiques du groupe d'espace F d 3 m n'ont pas donné de résultats satisfaisants : les facteurs

de reliabilité varient de 0,30 à 0,80. Deux hypothèses peuvent être envisagées :

(1) Ces phases cristallisent dans un autre groupe spatial de symétrie proche.

(2) Les cations se déplacent hors des sites classiques.

Les spectres obtenus sont d'excellente qualité et nous n'avons jamais observé de raies de surstructure dans les phases étudiées : ce qui, sans infirmer totalement la première hypothèse, ne la confirme pas.

Des essais de positionnement de l'ion alcalin en site 32 *e* ont permis d'abaisser la valeur du facteur R à 0,10. Ce qui, loin de constituer une confirmation, apporte un certain crédit à la deuxième hypothèse. Les cassures relevées sur les courbes sont peut être à mettre en relation avec ces déplacements hors des sites classiques.

Nous avons préparé une série nouvelle de phases inédites d'antimoniates doubles d'alcalins et de terres rares de structure pyrochlore. Ces phases, l'étude d'une partie du diagramme ternaire correspondant le montre, sont en fait non stœchiométriques.

Cette propriété ouvre des perspectives de recherches très vastes en particulier dans la connaissance des facteurs influant sur la stabilisation ou l'évolution d'une structure déterminée. C'est dans ce cadre de recherche que nous poursuivons actuellement notre travail; la préparation de nouvelles phases, et l'étude des propriétés physiques s'inscrivent dans cette optique.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) A. Magneli, *Archiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 15 B, n° 3, 1941, p. 1 à 6.
(2) G. Blasse, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 326, 1963, p. 44 à 46.
(3) M. Bouchama et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1376.
(4) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta. Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

Université de Clermont-Ferrand,
Laboratoire de Chimie minérale I,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction hydrothermale de l'oxyde vanadique* V_2O_5 *par le dioxyde de soufre* SO_2. Note (*) de MM. **Michel Tachez**, **François Théobald**, **Joseph Tudo** et **Gérard Laplace**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de V_2O_5 par le dioxyde de soufre dans les conditions hydrothermales permet de préparer toute une série de composés dans lesquels le degré d'oxydation du vanadium décroît de 4,80 à 3,0 : $V_2O_{4,8}$, $n\,H_2O$; V_3O_7, H_2O; V_6O_{13} et $VOHSO_4$. Ce dernier corps est étudié plus particulièrement du point de vue de ses ressemblances et de ses différences avec $VOSO_4$-β.

Réaction hydrothermale de V_2O_5 et SO_2. — La méthode consiste à chauffer la poudre de V_2O_5 avec une solution aqueuse de SO_2 pendant 3 h en tubes scellés de silice (1). Lors du chauffage, la pression à l'intérieur des tubes devient grande; l'effort exercé sur les parois est compensé en grande partie en plaçant les tubes scellés dans un autoclave contenant de l'eau. La solution de SO_2 est une solution saturée à 20°C. Chaque tube renferme de 40 à 400 mg de V_2O_5 et 1,5 cm³ de solution. Les essais ont été effectués jusqu'à 300°. Après refroidissement, on recueille dans les tubes une solution bleue contenant des ions sulfate et un excès de SO_2; on perçoit l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré; on trouve aussi des grains jaunes sphériques qui s'avèrent être du soufre. Enfin, on trouve des phases solides diverses :

$V_2O_{4,8}\,n\,H_2O$ (2); V_3O_7, H_2O [(2), (3)]; V_6O_{13} [(4), (5)] et $VOHSO_4$ (6).

La température et le rapport $V_2O_5/2\,SO_2$ de la quantité de V_2O_5 à la quantité de SO_2 mis en présence initialement sont les deux facteurs qui déterminent la nature de ces phases (*fig.*) :

$V_2O_{4,8}$, $n\,H_2O$ est obtenue cristallographiquement pure dans la région 1.

V_3O_7, H_2O est pure dans la région 3 et mélangée dans les régions 2 et 4.

V_6O_{13} forme C (5) est pure dans la région 5 ou mélangée dans la région 2.

$VOHSO_4$ est pure dans la région 6. Il faut remarquer que VO_2 apparaît dans la région 6 quand la solution n'est pas saturée en SO_2.

La méthode hydrothermale permet donc de préparer V_3O_7, H_2O et $V_2O_{4,8}$, $n\,H_2O$ « cristallographiquement pures » directement à partir de V_2O_5 :

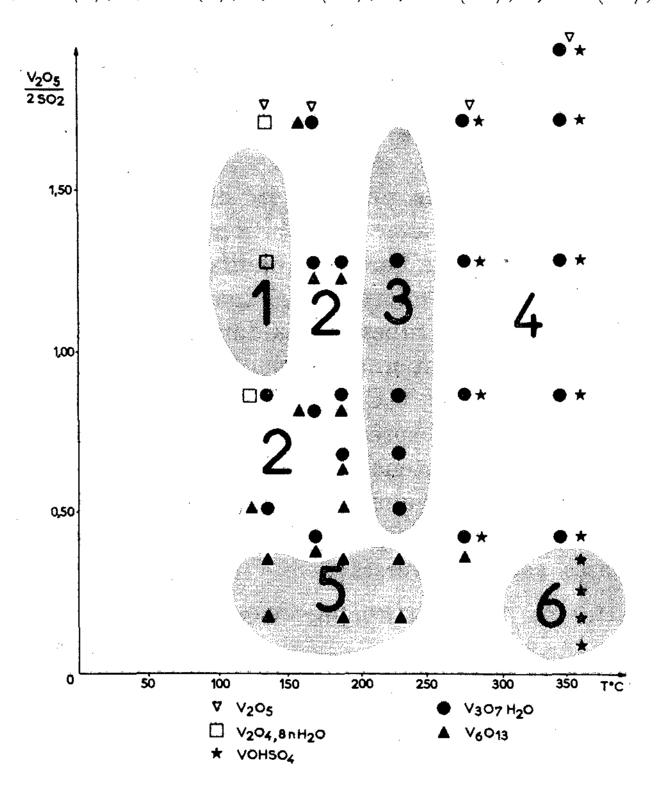
— pour V_3O_7, H_2O il faut : 100 à 400 mg de V_2O_5; 1,5 ml de solution saturée en SO_2; température : 200 à 250°C;

— pour $V_2O_{4,8}$, $n\,H_2O$: 250 à 350 mg de V_2O_5; 1,5 ml de solution; 100 à 150°C.

Cependant, il est possible que les échantillons obtenus de cette façon contiennent une quantité non négligeable de soufre.

Il faut remarquer aussi que VO_2 apparaît dans la zone 6 quand la solution n'est pas saturée en SO_2.

Identification du $VOHSO_4$. — Certains d'entre nous ont déjà préparé ce corps en calcinant VSO_4, H_2O [6]. $VOHSO_4$ est identifié par sa couleur brune, caractéristique des sels de vanadium (III), son spectre de diffraction des rayons X [d (Å), I (%) = 5,15 (4); 4,757 (12); 3,594 (17); 3,264 (100); 3,171 (39); 3,122 (5); 2,563 (2); 2,380 ( ); 2,275 (11); 2,241 (10); 2,029 (10);



Phases solides obtenues dans le traitement hydrothermal de V_2O_5 par SO_2.

2,005 (13); 1,995 (1); 1,915 (3); 1,833 (34); 1,797 (2); 1,710 (3); 1,633 (26); 1,586 (24); 1,564 (16); 1,451(4)], son spectre de résonance paramagnétique électronique (aucune raie de résonance) et sa composition chimique : le dosage effectué par le Service de Microanalyse du C. N. R. S. sur les échantillons obtenus ici montre que le rapport S/V est voisin de 1 (% de S = 18,2 %; % de V = 26,7 %; rapport S/V = 1,08). L'écart non négligeable avec les propositions théoriques est attribué à des impuretés invisibles aux rayonx X : soufre, SO_2, SO_3, H_2SO_4, H_2O.

Autres modes d'obtention de $VOHSO_4$. Role joué par SO_2 et H_2SO_4 dans les réactions hydrothermales. — $VOHSO_4$ se forme encore

lorsqu'on remplace V_2O_5 par des oxydes inférieurs tels que $V_3O_7H_2O$ ([3]), V_4O_9 ([7]), V_6O_{13} ([5]), VO_2 ou V_2O_3. En effectuant la réduction de la même façon que précédemment, c'est-à-dire avec une solution de SO_2 en tube scellé à 300°C, nous obtenons chaque fois $VOHSO_4$. Ceci est parfaitement logique puisqu'une solution aqueuse de SO_2 est réductrice et peut donner des ions sulfate. L'apparition du soufre ou de l'hydrogène sulfuré H_2S montre que le phénomène est plus compliqué qu'il n'y paraît. D'après Bennett ([8]) une solution de SO_2 chauffée dans les conditions hydrothermales se dismute en S, H_2S et SO_4^{--}.

Bien sûr le procédé le plus direct pour obtenir $VOHSO_4$ consiste à chauffer V_2O_3 dans l'acide sulfurique vers 300°. Le rendement est quasiment quantitatif. Plus difficile à expliquer est l'obtention de $VOHSO_4$ quand on fait agir de l'acide sulfurique sur du VO_2 amorphe en tube scellé : on a la surprise de recueillir comme seul produit solide final $VOHSO_4$ (avec un rendement faible il est vrai : moins de 5 %; la majorité du vanadium passe en solution sous forme de sulfate de vanadyle). Des réductions du même genre sont citées dans la littérature; ainsi les monocristaux de β-$VOSO_4$ étudiés par Kierkegaard et Longo ([9]) étaient obtenus par chauffage de V_2O_5 dans l'acide sulfurique suivant la méthode de Sieverts et Müller ([10]). Ce dernier phénomène a été étudié en particulier par Schulek, Pais et Pataki ([11]) et par Marcantonatos, Piguet et Monnier ([12]).

En somme l'obtention de $VOHSO_4$ par la méthode hydrothermale et les réactions connexes qui s'y rattachent sont un nouvel exemple de la complexité de la chimie des composés du soufre surtout dans les conditions hydrothermales. La comparaison des propriétés chimiques de β-$VOSO_4$ et de $VOHSO_4$ est particulièrement significative.

Comparaison de quelques propriétés chimiques de $VOHSO_4$ et $VOSO_4$-β. — La réduction de V_2O_5 par SO_2 en phase aqueuse à la température ordinaire conduit aux sels de vanadium (IV) : on peut préparer ainsi des sulfates de vanadyle plus ou moins hydratés ([13]). Dans les conditions hydrothermales il se forme $VOHSO_4$.

— La réduction de V_2O_5 en phase gazeuse (sec ou humide) permet d'obtenir (assez difficilement) $VOSO_4$-β ([7]). La réduction de V_2O_5 par SO_2 gazeux ou liquide (anhydre) ne donne pas $VOHSO_4$.

— $VOSO_4$-β est le stade ultime de la déshydratation sous vide des sulfates de vanadyle avant la décomposition à 530-660° en un mélange de V_6O_{13} et de VO_2 ([14]). A sec et sous vide $VOHSO_4$ est stable jusqu'à 350°, ce qui confirme qu'il ne s'agit pas d'un hydrate du sulfate de vanadyle mais d'un hydroxyde.

— A froid $VOHSO_4$ est insoluble (ou très peu soluble) dans l'eau, les acides, les bases, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée (ce résultat négatif est peut-être dû à la petitesse de la surface spécifique). Dans le milieu hydrothermal, $VOHSO_4$ se décompose en présence d'oxy-

dants : le mélange 2 $VOHSO_4 + V_2O_5$ chauffé en tube de silice à 320° en présence d'eau donne un liquide bleu clair et deux solides au degré d'oxydation + 4 : VO_2 normal et VO_2 (forme A) ([15]). Cet essai confirme aussi le degré d'oxydation + 3 du vanadium dans $VOHSO_4$.

$VOSO_4$-β est également insoluble dans l'eau et les acides, mais il résiste moins bien à l'action des oxydants : déjà à la température de 100° une suspension de $VOSO_4$-β dans l'eau aérée se couvre lentement d'une pellicule verdâtre de $V_2O_{4,8}$, $n\ H_2O$.

Aux différences chimiques s'ajoutent les différences dans les propriétés physiques. La résonance paramagnétique électronique montre une raie pour $VOSO_4$-β (V^{+4}) aucune raie pour $VOHSO_4$ (V^{+3}). Le spectre infrarouge de $VOHSO_4$ présente la bande ν (O—H) mais pas de bande ν (V=O) ce qui constitue deux différences avec $VOSO_4$-β. On pourrait donc croire que $VOHSO_4$ et $VOSO_4$-β sont très différents. En réalité, les mailles sont presque les mêmes [([6]), ([9])] au point qu'on peut admettre que les structures sont voisines. Nous exposerons ces propriétés physiques de $VOHSO_4$ en détail dans un autre Mémoire et nous montrerons qu'elles permettent de se faire une idée assez précise sur la structure de $VOHSO_4$.

(*) Séance du 12 mars 1973.

([1]) M. Tachez, *Thèse de Doctorat de Chimie structurale*, Besançon, 29 mai 1972.
([2]) F. Théobald et F. Cesbron, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 364.
([3]) F. Théobald et R. Cabala, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2138.
([4]) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
([5]) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1534.
([6]) J. Tudo et G. Laplace, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1382.
([7]) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1209.
([8]) Bennett, *J. Chem. Soc.*, London, 121, 1922, p. 1794.
([9]) P. Kierkegaard et J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1906-1914.
([10]) A. Sieverts et E. L. Müller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 173, 1923, p. 313-323.
([11]) E. Schulek, I. Pais et L. Pataki, *Annales Universitatis Scientiarium Budapestiensis de Rolando Eötvös nominatae*, Sectio Chimica, 2, 1960, p. 583.
([12]) M. Marcantonatos, R. Piguet et D. Monnier, *Helv. Chim. Acta*, 53 (8), 1970, p. 2319.
([13]) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 48 (*Vanadium*), B 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1967, p. 291.
([14]) G. Ladwig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 225-240.
([15]) F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.

M. T. et F. T. : *Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon;*

J. T. et G. L. : *Laboratoire de Chimie appliquée, U. E. R. Sciences, 39, rue Saint-Leu, 80000 Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de l'orthovanadate de thallium trivalent.* Note (*) de M. **Marcel Touboul** et Mlle **Christiane Cuche**, présentée par M. Georges Champetier.

Le vanadate de Tl_{III} a été préparé à 250°C à partir de Tl_2O_3 et de V_2O_5, en présence d'eau. Ce composé $TlVO_4$ semble bien n'avoir jamais été obtenu auparavant. Il a été caractérisé par voie chimique et thermopondérale. Il se décompose dès 300°C selon la réaction $TlVO_4 \rightarrow TlVO_3 + 1/2\ O_2$. Son diagramme de poudre est fourni.

Alors qu'il existe de nombreux composés oxygénés du thallium monovalent, peu de substances analogues du thallium trivalent ont été identifiées. Des composés du type pyrochlore $Tl_2A_2O_7$ où A est un élément tétravalent ont été synthétisés ces dernières années. Hoekstra et Siegel ([1]) ont obtenus $Tl_2Pt_2O_7$ par action de Tl_2O_3 sur PtO_2 (ou sur le platine métallique) à 1000°C et sous 40 kbars. En utilisant une méthode analogue Sleight et Gillson ([2]) obtiennent les composés $Tl_2M_2O_7$ (M = Ru, Rh, Os et Ir) et Shannon et Sleight ([3]) le composé $Tl_2Ge_2O_7$. Par précipitation à partir de solutions chaudes d'hydroxydes de Tl_{III} et de Ti_{IV}, Rozdin et coll. ([4]) préparent $Tl_2Ti_2O_7$. Dyer et White ([5]) par action de Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 sur Tl_2O_3 à 800 et 1000°C ont obtenus les composés $TlXO_4$ et TlX_5O_{14} (X = Nb et Ta). Ces résultats ont été récemment mis en doute par Plotkin et coll. ([6]) qui, en utilisant la méthode de Rozdin et coll. ([4]), mettent en évidence les composés $TlNb_3O_9$ et $Tl_4Nb_6O_{21}$.

L'objet de cette Note est de présenter un nouveau mode de préparation de composés oxygénés du Tl_{III}, appliqué à la synthèse de $TlVO_4$.

Milligan et coll. ([7]) puis d'autres auteurs [([8]), ([9])] ont pensé préparer ce composé par simple réaction entre Tl_2O_3 et V_2O_5 portés à des températures pouvant aller jusqu'à 1000°C. Or, il a été montré par thermogravimétrie [([10]), ([11]), ([12])] que l'action de Tl_2O_3 sur V_2O_5 entraîne, même sous courant d'oxygène, une perte d'oxygène dès 400°C et conduit à des vanadates de thallium I et notamment à $TlVO_3$ quand les proportions sont stœchiométriques. Ce vanadate de Tl_I est parfaitement identifié; son diagramme de poudre, bien connu ([11]), correspond à celui qui est attribué à tort à $TlVO_4$ ([8]). Une publication récente ([9]) signale les propriétés luminescentes particulières de $TlVO_4$ par rapport à celles d'autre orthovanadates d'éléments trivalents. Toutefois les indications sur la préparation de ce composé semblent montrer que le corps étudié devait être en réalité $TlVO_3$.

Il était donc intéressant de synthétiser le composé $TlVO_4$ et d'étudier le processus de sa dégradation thermique.

La préparation a été réalisée à 250°C dans des tubes de verre « pyrex » scellés contenant les oxydes V_2O_5 et Tl_2O_3 et de l'eau. La réaction est totale au bout de 48 h. Le rôle de l'eau comme agent de réaction est déterminant comme cela a été montré pour l'obtention de borates d'argent par exemple [13]. Les différents mélanges étudiés 3/1, 5/3, 1/1, 3/5, et 1/3 suivant les proportions molaires V_2O_5/Tl_2O_3 conduisent uniquement à $TlVO_4$ accompagné d'un excès de V_2O_5, ou de Tl_2O_3.

Les analyses chimique et thermopondérale ont permis de caractériser le composé $TlVO_4$.

Suivie à la thermobalance, la dégradation thermique des différents mélanges, conduit soit à $TlVO_3$ quand le produit de départ est $TlVO_4$ pur, soit à d'autres vanadates thalleux.

Le thallium I est dosé par gravimétrie (à l'aide de la thionalide) et par la méthode de Zintl et Rienacker [14] (oxydation du Tl_I en Tl_{III} par le bromate de potassium). Le Tl_{III} est donc d'abord réduit en Tl_I par le gaz sulfureux [15] dont on élimine l'excès par une ébullition prolongée; cela entraîne également le passage de V_V en V_{IV} [16].

Comme la présence de Tl_{III} gène l'analyse du V_V par le sel de Mohr, le dosage est réalisé sur le produit résultant de la dégradation thermique des différents mélanges préparés.

Le diagramme de poudre de $TlVO_4$ (*voir* tableau) présente une certaine analogie avec le composé $InVO_4$ obtenu par Milligan [[15], fiche A. S. T. M. n° 3-791].

TABLEAU

Diagramme de poudre de $TlVO_4$

d (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀
4,95.......	01	2,59.......	75	1,74.......	17
4,82.......	60	2,46.......	06	1,69.......	35
4,33.......	77	2,41.......	21	1,66.......	40
3,94.......	35	2,37.......	02	1,65.......	70
3,65.......	21	2,27.......	05	1,61.......	37
3,50.......	06	2,21.......	49	1,60.......	44
3,40.......	33	2,16.......	33	1,58.......	35
3,19.......	14	2,12.......	03	1,54.......	82
3,03.......	26	2,05.......	62	1,49.......	36
2,91.......	40	1,99.......	06	1,46.......	28
2,85.......	02	1,96.......	66	1,45.......	45
2,78.......	100	1,89.......	25	1,44.......	11
2,67.......	37	1,85.......	06	1,42.......	60
2,63.......	05	1,82.......	58		

$TlVO_4$ est un produit noir insoluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques; il est soluble dans les acides minéraux (comme Tl_2O_3).

Il se décompose dès 300°C selon la réaction $TlVO_4 \rightarrow TlVO_3 + 1/2\ O_2$.

Des essais sont en cours pour l'obtention de monocristaux qui permettraient de déterminer la structure de ce composé.

La méthode de synthèse décrite dans cette Note est actuellement appliquée à la préparation d'autres composés oxygénés du Tl_{III}.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) H. R. Hoekstra et S. Siegel, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 141.
(2) A. W. Sleight et J. L. Gillson, *Mat. Res. Bull. U. S. A.*, 6 (8), 1971, p. 781.
(3) R. D. Shannon et A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1649.
(4) I. A. Rozdin, V. E. Plyushchev et R. G. Bulgakov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorgan. Mater.*, 5, (7), 1969, p. 1311.
(5) A. J. Dyer et E. A. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 1964, p. 301.
(6) S. S. Plotkin, V. E. Plyushchev et L. S. Moiseeva, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorgan. Mater.*, 7, (11), 1971, p. 2041.
(7) W. O. Milligan, L. M. Watt et H. H. Rachford, *J. Phys. Colloïd Chem.*, 53, 1949, p. 227.
(8) P. Fleury, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 819.
(9) M. Y. Khodos, B. V. Shulgin, A. A. Fotiev et F. F. Gavrilov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorgan. Mater.*, 8, (9), 1972, p. 1678.
(10) J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 466.
(11) M. Ganne et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1858.
(12) M. Touboul, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 861.
(13) A. Benhassaïne, *Thèse d'État*, Paris, 1973.
(14) E. Zintl et G. Rienacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.
(15) W. O. Milligan, H. Rachford et L. M. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3953.
(16) R. Marchand, *Thèse de Spécialité*, Nantes, 1971.
(17) M. Ganne, *Thèse de Spécialité*, Nantes, 1971.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université Paris VI,
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet d'une chaîne latérale complexante sur l'orientation de l'hydroxylation de certains éthers de phényle par le système oxygène moléculaire-sels métalliques.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Pierre-Étienne Bost**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'introduction de groupements coordinants dans la chaîne d'un éther phénolique augmente la proportion de dérivé ortho formé dans l'hydroxylation par l'oxygène moléculaire en présence d'ions métalliques.

L'hydroxylation des noyaux aromatiques est une étape importante de la biosynthèse des aminoacides et du métabolisme des médicaments. Elle a lieu, généralement, sur une position bien déterminée du substrat.

On sait réaliser au laboratoire des hydroxylations aromatiques avec des « systèmes modèles » qui contiennent le plus souvent des ions métalliques. Cependant ces systèmes conduisent le plus souvent à des mélanges et le problème d'hydroxylation régiosélective de noyaux aromatiques est encore à résoudre.

Une façon d'obtenir la régiosélectivité était de régler la position relative de l'ion métallique et du substrat en équipant celui-ci de substituants coordinants capables de fixer l'ion, Bien que le (ou les) mécanisme d'hydroxylation aromatique ne soit pas encore très bien élucidé, les « événements chimiques » doivent se produire au voisinage de l'ion essentiel.

Dans une Note précédente ([1]), l'effet d'une chaîne latérale complexante sur l'orientation de l'hydroxylation de certains esters de phényle par l'eau oxygénée en présence d'ions fer ou cuivre, a été décrit.

La présente Note expose les résultats obtenus en traitant des substrats à chaînes chélatantes par l'oxygène moléculaire en présence d'ions métalliques : technique dite d'Udenfriend sans acide ascorbique [([2]), ([3]), ([4])] [ions ferreux, acide éthylène diamine tétracétique (EDTA), oxygène ou ions cuivreux, oxygène]. Ce système présente l'avantage d'utiliser l'oxydant « naturel » : l'oxygène.

Les temps de réaction étant plus longs que lors de l'oxydation par l'eau oxygénée on a utilisé des chaînes éthers de phényle (**1**) et (**2**), les chaînes esters s'hydrolysant trop facilement dans ces conditions. Pour distinguer l'effet à étudier de l'effet d'orientation électronique on a pris l'anisole (**3**) comme substance de référence. Si l'effet recherché existe on

devrait obtenir une plus grande proportion d'isomère ortho avec les chaînes chélatantes.

$C_6H_5-O-CH_2-CH_2-OCH_3$ **1** $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ **2** $C_6H_5-O-CH_3$ **3**

Dans 100 cm³ d'eau distillée, on introduit sous azote 1 à 2.10^{-2} moles de substrat et respectivement 10^{-2} moles de sulfate ferreux et de tétracétate d'éthylènediamine disodique (EDTA-diNa), ou 10^{-2} moles de chlorure cuivreux. Le débit d'oxygène est fixé tout au long de la réaction à 300 cm³/mn et la durée de la réaction est de 20 à 30 mn. Après extraction à l'éther éthylique, les phénols formés sont dosés directement en chromatographie en phase vapeur (sur une colonne « EGSSZ » 1 %-DC 560 7 % sur « Chromosorb » Q) après silylation quantitative par l'hexaméthyldisilazane dans le THF.

Les réactions ont été étudiées à différents pH; les rendements et les distributions des isomères *o*, *m*, *p* dans les produits de réactions sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Hydroxylation des éthers **1**, **2** *et* **3** *par l'oxygène en présence d'ions métalliques. Effets du pH*

Ions présents.	Fe^{II}/Fe^{III} (EDTA)					Cu^{I}/Cu^{II}				
			Distribution							
Substrat; pH	TC(*) (%)	Rdt(**) (%)	*o*	*m*	*p*	TC (%)	Rdt (%)	*o*	*m*	*p*
(1) 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3-4	20	45	75	3	22	–	–	–	–	–
4-5	10	35	74	6	20	–	–	72	20	8
7-8	–	–	75	5	20	5	10	72	20	8
(2) 3........	10	70	60	8	32	–	–	–	–	–
5-6,5.....	20	75	66	15	19	20	26	56	31	13
7-8	5	73	77	11	12	30	11	70	25	5
(3) 1........	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3-4	10	35	61	22	17	–	–	–	–	–
5........	30	33	58	12	30	–	–	45	25	30
7-8	–	–	57	13	30	5	20	50	25	25

(*) Taux de conversion : nombre de moles de substrat transformé pour 100 moles de substrat mis en œuvre.

(**) rendement : nombre de moles de S hydroxylé pour 100 moles de substrat transformé.

Il apparaît clairement que les chaînes chélatantes donnent une proportion d'isomère ortho supérieure à celle que donne l'anisole. Dans l'hydroxylation de **3** et de l'éther de phényle **1**, en présence de fer ou de cuivre, les

variations de pH modifient sensiblement les taux de conversion mais n'entraînent que des variations peu significatives des répartitions d'isomères; le diéther **1**, à tous les pH étudiés, conduit à une plus forte proportion d'isomère orthohydroxylé que l'anisole.

Au contraire la distribution des produits d'hydroxylation de l'éther aminé **2** est fonction du pH : avec les couples Fe^{II}/Fe^{III} ou Cu^{I}/Cu^{II} l'éther **2** donne aux pH acides pour lesquels la chaîne est protonée la même proportion de dérivé orthohydroxylé que l'anisole **3**; à pH 7,5 cette proportion augmente nettement. A ce pH la proportion de groupes aminés libres doit être supérieure et la coordination plus efficace, ceci est en accord avec le résultat observé.

Une autre façon de favoriser la coordination est de diminuer le rapport ion métallique/coordinat. On a donc examiné l'effet de la concentration en ion métallique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

Influence de la concentration de cuivre sur l'hydroxylation de **2** *et* **3** *par* O_2; pH 6,5.

	2 Distribution			3 Distribution		
Cu^{II} (nombre de mole $\times 10^3$)	*o*	*m*	*p*	*o*	*m*	*p*
20	56	31	13	45	27	28
10	48	40	12	23	50	27
5	57	31	12	45	30	25
2	80	10	10	50	25	25
Extrapolation à 0	100	0	0	60	25	15

Les produits hydroxylés obtenus sont très oxydables dans le milieu réactionnel mais il a été vérifié à pH 7 que les trois produits d'hydroxylation de l'éther **2** s'oxydent à des vitesses analogues : les chiffres obtenus représentent donc sensiblement les vitesses d'hydroxylation.

Avec l'éther **2** et les sels de cuivre la proportion d'isomère ortho qui était de 56 % pour 2.10^{-2} M de cuivre diminue d'abord quand la concentration en cuivre diminue, puis augmente, passe à 80 % pour 2.10^{-3} moles et tend vers 100 % à concentration nulle.

Avec les ions Fe la distribution évolue de façon monotone de 66-15-19 (pour 10^{-2} M de Fe) à une limite de 75-12-13. L'effet d'orientation est moins accentué. En présence d'acide ascorbique (6.10^{-2} M) la même diminution de concentration en Fe-EDTA fait au contraire diminuer la proportion d'ortho de 70 à 37 %.

Avec l'anisole **3**, on observe quand la concentration en cuivre diminue une diminution analogue de la proportion d'orthohydroxylation puis une remontée, la distribution limite étant 60-25-15. Dearden, Jefcoate et Lindsay-Smith [5] avaient trouvé dans des conditions analogues des distri-

butions limites 75-8-17 avec CuCl et 56-8-36 avec Fe-EDTA. Ayant observé que la distribution dépendait de la nature et de la concentration du métal, ils avaient conclu à l'existence de deux entités hydroxylantes contenant du métal.

Les résultats de la présente étude montrent que des groupes coordinateurs dans le substrat peuvent orienter très efficacement l'hydroxylation. Ceci confirme que les ions métalliques font partie de l'entité hydroxylante qui ne saurait donc être un radical $OH^{\cdot}$ libre.

L'évolution de la distribution peut s'expliquer par la superposition de l'hydroxylation par l'ion métallique coordonné et l'hydroxylation par l'ion libre dans la solution.

A l'effet purement stérique discuté ci-dessus s'ajoute l'effet de la coordination sur le potentiel red-ox de l'ion métallique.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) M. Julia, P. E. Bost et F. Ricalens, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 577.

(2) S. Udenfriend, C. J. Clark, J. Axelrod et B. B. Brodie, *J. Biol. Chim.*, 208, 1954, p. 731.

(3) R. O. C. Norman et J. R. Lindsay Smith dans *Oxidases and related Red-ox systems* publié par T. E. King, H. S. Mason et M. Morrison, J. Wiley and Sons, New York, I, 1965, p. 131 (en particulier p. 142).

(4) C. Nofre, A. Cier et A. Lefier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 530.

(5) M. B. Dearden, C. R. E. Jefcoate et J. R. Lindsay-Smith dans *Oxydation of organic compounds*, III, p. 260, n° 77 in *Advances in Chemistry Series* publié par R. F. Gould, American Chemical Society Publications, 1968.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique
et École Normale Supérieure,
Laboratoire de Chimie,
associé au C. N. R. S. n° 32,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Localisation par résonance magnétique nucléaire du deutérium : Application à l'étude des migrations d'ion hydrure.* Note (*) de Mme **Marguerite Gillard** et M. **Franck Métras**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cadre d'une étude de l'isomérisation de carbocations cyclaniques α, α'-deutériés par migration d'ion hydrure ou deutérure nous avons utilisé une méthode d'analyse du deutérium dans les produits de réaction faisant appel aux propriétés maintenant bien connues du tris-(dipivalomethanatoeuropium III) soit Eu $(DPM)_3$ en résonance magnétique nucléaire. Nous développerons sur un cas particulier : étude de la migration d'ion hydrure lors de la chloration du cyclohexanol α, α'-deutérié par le réactif de Lucas, le principe de cette méthode qui apparaîtra aisément généralisable.

Pour déterminer la répartition du deutérium dans les produits avant et après réaction nous avons utilisé la séquence chimique suivante :

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ne permettant pas le dosage direct sur le chlorure nous avons transformé celui-ci en alcool [(1), (2)] suivant un processus chimique qui ne modifie pas la répartition du deutérium après l'expérience de migration [(3), (4)].

L'examen des spectres RMN (5) à 60 MHz des *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans* dans le tétrachlorure de carbone en présence d'Eu $(DPM)_3$ montrent une différenciation des protons du cycle en particulier de ceux situés sur un même carbone (tableau I).

A B

La situation reste apparemment identique dans le cas du cyclohexanol bien que ce dernier en solution soit en équilibre conformationnel.

En effet, si δ_{Eu}^{yi} représente le déplacement chimique du proton y en présence de Eu (DPM)$_3$ dans la conformation i et si x_A, x_B représentent les fractions molaires des conformères A et B du cyclohexanol on peut tenter d'écrire :

$$(\delta_{\text{Eu}}^{y})_{\text{moy}} = x_A\, \delta_{\text{Eu}}^{y\,A} + x_B\, \delta_{\text{Eu}}^{y\,B}$$

et calculer $(\delta_{\text{Eu}}^{y})_{\text{moy}}$ pour chaque proton connaissant la constante K de l'équilibre conformationnel A ⇌ B et les déplacements chimiques mesurés $\delta_{\text{Eu}}^{y\,A}$ et $\delta_{\text{Eu}}^{y\,B}$, des protons y correspondants dans les formes bloquées de A et B [tableau I (lignes 1 et 2)].

TABLEAU I

Déplacements chimiques δ_{Eu}^{*} (*) (parties par million) *des différents protons du cyclohexanol et des formes bloquées correspondantes*

	OH	H_1	H_2	$H_{2'}$	H_3	$H_{3'}$	H_4	$H_{4'}$
tBu, OH, 1, 2, 2', 3, 3', 4 — δ_{Eu} cis	84	28,03	H éq. 16,05	H ax. 9,35	H ax. 14,25	H éq. 7,98	H ax. 7,15	
tBu, 4, 3, 3', 2, 2', 1, OH — δ_{Eu} trans	90,9	27,40	H ax. 17,40	H éq. 16,50	H éq. 6,50	H ax. 6,97	H ax. 6,97	
δ_{Eu} calculés pour le cyclohexanol (OH 4, 1, 3', 3, 2, 4', 2', K=2,4**, 4', 3', 2, 2', 3, 1, OH)	88,8	27,58	16,99	14,35	8,82	7,27		
δ_{Eu} expérimentaux du cyclohexanol	79,54	27,75	16,90	15,10	8,30	7,35	7,25	6,90

(*) δ_{Eu} : déplacements chimiques dans CCl_4 pour une quantité équimoléculaire d'alcool et de Eu (DPM)$_3$; précision moyenne $\pm$ 0,02.10^{-6}; réf. interne TMS.

(**) La constante d'équilibre K a été déterminée expérimentalement par les méthodes d'Eliel et de Garbich.

Ces prévisions de déplacements chimiques sont rassemblées dans le tableau I (ligne 3) pour une valeur de K du cyclohexanol dans le tétrachlorure de carbone à 38°C égale à 2,4; elles sont comparées aux valeurs mesurées pour le cyclohexanol dans les mêmes conditions expérimentales (ligne 4). On remarque sur ce tableau I que si les résultats des lignes 3 et 4 ne concordent pas toujours très bien néanmoins l'ordre de résonance des différents protons est le même et que chaque proton se trouve individualisé en dépit de l'existence d'un équilibre conformationnel. En ce qui concerne les protons 4 et 4′ il n'est pas possible de calculer leurs déplace-

ments chimiques comme nous l'avons fait pour les autres protons. Néanmoins l'attribution de leur raies dans le spectre peut être aisément faite par comparaison des hauteurs d'intégration comme on peut le voir sur la figure 1.

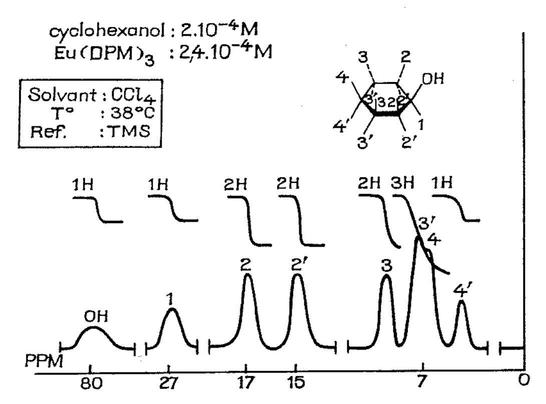


Fig. 1. — Spectre RMN du cyclohexanol en présence de Eu (DPM)$_3$;

En résumé la comparaison des hauteurs d'intégration des raies du spectre RMN du cyclohexanol en présence de Eu (DPM)$_3$ permet de déterminer simplement et directement le pourcentage de deutériation non seulement sur chaque atome de carbone mais également sur chaque atome d'hydrogène.

TABLEAU II

Résultats (*) de migration pour le cyclohexanol

Avant chloration (D α OH α' D)		Après chloration (3 2 4 OH 3' 2' 3 2 4' 1 3' 2')			
% D en αα' du groupement OH		Nombre d'atome de deutérium par atome d'hydrogène			
		4 et 4'	3 et 3'	2 et 2'	1
Dosage R.M.N.	(45 ± 3)	0 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,02
	(70 ± 3)	0,07 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,35 ± 0,03
	(96 ± 3)	0,27 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,51 ± 0,04	0,45 ± 0,03
	(97 ± 3)	0,24 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,47 ± 0,04

(*) La précision indiquée pour chaque mesure représente l'incertitude de mesure RMN. Les quantités de deutérium en 2 et 2', 3 et 3', 4 et 4' sont identiques aux erreurs de mesure près.

Cette méthode de dosage a un caractère assez général elle est en principe applicable à toutes molécules organiques linéaires ou cycliques à condition qu'un complexe de contact puisse s'établir entre un sel de terres rares

et la molécule étudiée (présence d'hétéroatomes du type O, S, N, etc.) Nous l'avons pour le moment étendue à l'étude de la migration d'ion hydrure lors de la chloration du cyclopentanol et de l'acétolyse des tosylates de cyclopentyle et de cyclohexyle (complexes de contact sur la fonction acétate). Elle évite en particulier les dégradations chimiques successives souvent laborieuses habituellement utilisées ([6]).

Nous avons regroupé dans le tableau II à titre d'exemple les résultats de dosage RMN obtenus lors de la chloration du cyclohexanol par le réactif de Lucas. Ces résultats démontrent clairement que l'isomérisation du carbocation cyclohexyle a lieu et dans des proportions importantes.

Dans le cas de l'acétolyse des tosylates de cyclohexyle et de cyclopentyle en milieu anhydre les résultats de dosage RMN effectués directement sur l'acétate révèlent contrairement aux données publiées par Reutov et coll. ([6]) qu'aucune migration n'a lieu aux erreurs de dosage près.

Des résultats plus détaillés ainsi que des tentatives d'interprétation des processus d'isomérisation soit par migration 1-2 successives, soit par superposition de migrations 1-2, 1-3, 1-4, sont en cours de rédaction.

Les spectres de RMN en présence de Eu $(DPM)_3$ ont été enregistrés à l'Institut du Pin (Université de Bordeaux I) grâce à l'intervention de M. le Professeur Moulines.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) F. Metras, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1967.
([2]) M. B. Lacout-Loustalet, J. P. Dupin, F. Metras et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31, 1971, p. 337.
([3]) Z. Welvart et G. Chauvière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4859.
([4]) G. E. Dunn et J. Warkentin, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 74.
([5]) Les déplacements chimiques induits à 100 MHz, des *cis* et *trans* t.butyl-4 cyclohexanols dans $CDCl_3$ en présence de quantités variables d'Eu $(DPM)_3$ ont été publiés ([6]).
([6]) P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5734.
([7]) Yu. G. Bundel, V. A. Savin, A. A. Lubovich et O. A. Reutov, *D. A. N.*, 165, 1965, p. 1078.

Institut Universitaire
de Recherche Scientifique,
Laboratoire de Chimie organique physique,
B. P. n° 290, 64000 *Pau.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des énamino-cétones et esters fluorés avec les organomagnésiens*. Note (*) de M. **Elias Elkik** et Mme **Michèle Imbeaux-Oudotte**, présentée par M. Henri Normant.

Cette réaction fournit des cétones α-fluoro α-éthyléniques (produits principaux) et des alcools tertiaires α-fluoroallyliques (produits secondaires). Les mécanismes possibles pour la formation de ces dérivés sont envisagés.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la préparation de quelques énamino-cétones ou esters fluorés à partir des énolates (I) :

(*a*) $$\underset{(I)}{R{-}CO{-}CF{=}CHONa} + R'_2NH_2^+, Cl^- \rightarrow \underset{(II)}{R{-}CO{-}CF{=}CH{-}NR'_2}$$

où R = EtO, Ph, p-$CH_3-C_6H_4$ et NR'_2 = diméthylamino et pipéridino.

De nouveaux exemples de (II) ont été préparés avec la diéthylamine, la morpholine et la pyrrolidine (tableau I). Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'action des organomagnésiens sur ces énamines fluorées (II) (R = EtO ou Ph).

Tableau I

$R{-}CO{-}CF{=}CH{-}NR'_2$

Nº	R	NR'_2	$É_{0,4}$ ou F (°C)	RMN, H [a] δ_H	RMN, H [a] J_{H-F}	RMN, F [b] Φ	RMN, F [b] J_{H-F}	Rdt % [c]
1...	OEt	NEt_2	82-87	6,69	29,5	175	29,5	35
2...	Ph	NEt_2	151-153	6,78	30	167	30	34
3...	Ph	pyrrolidino (N)	F 77	6,95	29,5	168	28,5	46
4...	Ph	morpholino (N O)	F 98	6,7	28,5	162	28	40

[a] Solvant CD_3COCD_3 + TMS, δ en 10^{-6}, J en hertz (H vinylique).
[b] Solvant CD_3COCD_3 + $CFCl_3$, Φ en 10^{-6}, J en hertz.
[c] Rendement calculé comme dans [1].

Une réaction de même type avait été étudiée par Schroll [2] sur des énamino-esters non halogénés, et par Normant [3], Ficini [4], Jutz [5], Kobrich [6], Weintraub [7] et Pasteur [8] sur des énamino-cétones ou aldéhydes, non halogénés également.

A. Énamino-cétones fluorées. — Nous avons étudié le cas où R = Ph. La réaction avec les magnésiens a été effectuée dans l'éther à — 20°. Comme produits principaux, nous avons obtenu des cétones α-fluoro α-éthyléniques (III), non encore décrits, sauf **7** [9] :

(*b*) $$Ph{-}CO{-}CF{=}CH{-}NR'_2 + R''MgX \rightarrow Ph{-}CO{-}CF{=}CH{-}R'' \quad (III)$$

En prenant R″= Et, les rendements en (III) ont été les suivants : avec NR'_2 = pipéridino : 76 %, pyrrolidino : 80 %, morpholino : 33 %. Il a été de 82 % pour R″= Ph et NR'_2 = pipéridino. Les caractéristiques des cétones (III) sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II

R—CO—CF=CH—R″

Nº	R	R″	É (ºC/mm Hg) ou F (ºC)	RMN, H ([a]) δ_H	RMN, H ([a]) J_{H-F}	RMN, F ([b]) Φ	RMN, F ([b]) J_{H-F}
5...	Ph	Et	72-73/0,1	5,97	34	125	34,5
6...	Ph	Et	([c])	5,82	22,5	–	–
7...	Ph	Ph	F 60	6,9	37	120	37,5
8...	Et	Et	145-147	5,94	34,5	132	35,5

([a]) Solvant CCl_4 + TMS, sauf **7** : CD_3COCD_3 (H vinylique).
([b]) Solvant CCl_4 + $CFCl_3$.
([c]) Isomère *cis*, séparé par CPG.

A côté de (III), nous avons retrouvé 2 à 9 % de l'énamino-cétone de départ, sauf en partant de **4** : 52 %. Avec cette même énamino-cétone **4** et R″= Et, nous avons isolé de l'alcool tertiaire

Ph(Et)—C(OH)—CF=CH—Et,

9 (Rdt 4 %). **9** a également été obtenu à partir de l'énamine pipéridinée ([1]), mais en utilisant 2 équivalents de magnésien (Rdt 13 %).

La formation des cétones (III) s'explique par une addition 1-4 de R″MgX sur la fonction cétone α-éthylénique de (II). L'élimination du groupement aminé peut se faire soit au moment de l'hydrolyse, soit au cours de la réaction avec R″MgX. Dans la première hypothèse :

(*c*) (II) + R″MgX ⟶ Ph—C(OMgX)=CF—CH(R″)—N< (IV)

$\xrightarrow{+H_2O}$ Ph—C(=O)—CHF—CH(R″)—N< $\xrightarrow{-HN<}$ (III)
(V)

L'hydrolyse de (IV) fournirait un énol qui, par cétonisation en base de Mannich (V) suivie d'une perte d'amine, donnerait (III).

Notons cependant que la formation de l'alcool tertiaire **9** ne peut s'expliquer que par la deuxième hypothèse : élimination (au moins

partielle) de >NMgX au cours de la réaction, ce qui libère la fonction cétone pour une nouvelle addition de R″MgX, réaction (*d*) où R″= Et :

(*d*) Ph—C═CF—CH—Et ⟶ III $\xrightarrow{+\text{EtMgX}}$ Ph—C(OH)—CF═CH—Et
O—MgX···N< IV Et **9**

La possibilité d'une élimination totale de >NMgX dans (IV) [réaction (*d*)], rendue plus facile par la chélation de Mg, est envisagée. Elle serait suivie d'une addition 1-2 du même >NMgX sur le C=O de (III), concurrente de l'addition de R″MgX, mais libérant la cétone à l'hydrolyse.

En conclusion, l'élimination de >NMgX se fait sûrement en partie au cours de la réaction avec R″MgX (alcool tertiaire), quant au mode d'élimination de l'autre partie, il ne nous est pas encore possible de trancher.

Les cétones (III) sont en général les isomères *trans* ($J_{H-F} \simeq 35$ Hz). Dans un cas cependant (**6** : tableau II) nous avons séparé, par CPG, une petite fraction (4 %) de l'isomère *cis*. L'alcool **9** *trans* a été identifié par ses spectres de masse et de RMN (H et F).

B. Énamino-esters fluorés. — La réaction des organomagnésiens a été effectuée dans l'éther à température voisine de 0°, mais légèrement inférieure, et en utilisant 2 moles de magnésien pour 1 mole de (II). Nous avons ainsi obtenu les cétones **7** (déjà préparée à partir d'une énaminocétone) et **8**, tableau II :

(*e*) EtO—CO—CF=CH—NR′₂ + 2.R″MgX → R″—CO—CF=CH—R″ (VI)

1° avec NR′₂ = pipéridino et R″= Et, on obtient **8**, Rdt 37 %.

2° avec NR′₂ = diméthylamino et R″= Ph, on obtient **7**, Rdt 33 %.

Les autres produits trouvés sont :

— dans la réaction 1° : 33 % de l'énamino-ester de départ et 7 % de l'alcool tertiaire $Et_2C(OH)$—CF=CH—Et **10** *trans*. L'abaissement de la température de réaction à — 10 et même — 20°, ou l'addition de 1 mole de magnésien pour 1 mole d'ester, n'a rien changé à la nature des produits de la réaction, mais a diminué leur rendement;

— dans la réaction 2° : 12 % de l'énamino-ester de départ et 16 % d'ester fluorocinnamique *trans* Ph—CH=CF—COOEt **11**. L'ester **11** est déjà connu. L'alcool **10** a été identifié par ses spectres de masse et de RMN (H et F).

Deux mécanismes peuvent expliquer la formation de (VI) :

a. Addition 1-2 du magnésien sur la fonction ester avec formation d'énamino-cétone fluorée, la suite se passant comme en A.

b. Addition 1-4 sur la fonction ester éthylénique avec formation de :

$$\begin{array}{c} EtO-\underset{\displaystyle OMgX}{\underset{|}{C}}=CF-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CH}}-NR'_2 \end{array}$$

(VII)

dont l'évolution déterminerait la nature des produits trouvés :

— (VII) perd EtOMgX. Le cétène ainsi formé conduirait, par réaction avec R″MgX, au produit d'addition (IV), dont l'évolution est décrite en A.

— (VII) perd R'_2NMgX. Il se formerait un ester α-fluoracrylique, qui réagirait normalement avec R″MgX pour donner la cétone et l'alcool tertiaire éthyléniques trouvés. Par contre, nous n'avons pas observé de formation d'amide, par réaction de R'_2NMgX sur un ester.

— (VII) stable dans le milieu réactionnel. Il ne se désamine qu'à l'hydrolyse en donnant un ester fluoracrylique, effectivement trouvé avec R″ = Ph. Mais cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la formation de (VI).

Les résultats précédents semblent indiquer que cette réaction n'évolue pas suivant un processus unique, ce que nous nous proposons de préciser.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) E. Elkik et Mlle M. Oudotte, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1579.
(2) G. Schroll, H. J. Jakobsen et S. Laweson, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 597.
(3) (*a*) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1280; (*b*) T. Cuvigny et H. Normant, *Ibid.*, 1960, p. 515.
(4) J. Ficini et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1294.
(5) C. Jutz, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1867.
(6) G. Kobrich et W. E. Breckoff, *Ann.*, 704, 1967, p. 42.
(7) P. M. Weintraub, *Chem. and Ind.*, 1966, p. 1497.
(8) A. Pasteur, H. Rivière et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2328.
(9) F. Bergmann, A. Kalmus et S. Vromen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2494.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives,
associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de γ-lactones d'énol avec des organomagnésiens ou en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de

MM. **Robert Chiron** et **Yves Graff**, présentée par M. Henri Normant.

Par action d'organomagnésiens sur des γ-lactones d'énol, on obtient des alcools tertiaires γ-cétoniques. Le cycle lactonique possède deux atomes d'hydrogène mobiles qui peuvent provoquer un dégagement de carbure. Par action de carbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium dans un solvant aromatique, ces lactones conduisent à des γ-dicétones.

On connaît la grande réactivité des lactones d'énol et, par exemple, nous avons déjà montré qu'elles permettent d'accéder facilement aux amides cétoniques [1].

Disposant de γ-lactones β, γ-éthyléniques **1**, nous avons voulu étudier leur comportement dans les conditions de la réaction de Grignard d'une part, et dans celles de la réaction de Friedel-Crafts d'autre part.

1. Action des organomagnésiens. — On relève dans la littérature, peu d'exemples de l'action d'organomagnésiens sur des γ-lactones d'énol. W. A. Jacobs et R. C. Elderfield [2] ont indiqué que les γ-lactones β, γ-insaturées des aglycones cardiotoniques contiennent un atome d'hydrogène acide. R. Filler et coll. [3] ont observé que le bromure de phénylmagnésium n'attaque pas le cycle du benzylidène-2 phényl-4 butène-3 olide-1,4. Avec les δ-lactones d'énol, le problème semble plus complexe : on obtient alors soit un mélange de carbure et de cyclohexénone [4], soit un cétoalcool ou un diol [5], soit un mélange de dihydropyrannes et d'hepténones [6].

1 *a* :	$R = CH_3$		**2** *a* :	$R = CH_3$,	$R' = C_6H_5$
1 *b* :	$R = CH_3—CH_2$		**2** *b* :	$R = CH_3$,	$R' = C_6H_5—CH_2$
1 *c* :	$R = C_6H_5$		**2** *c* :	$R = CH_3—CH_2$,	$R' = C_6H_5$
			2 *d* :	$R = R' = C_6H_5$	

Par action du bromure de phénylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium sur les lactones **1**, nous avons obtenu dans tous les cas un alcool γ-cétonique **2**.

On ajoute une solution benzénique de la lactone au magnésien en excès préparé dans l'éther. La réaction se fait à chaud, à reflux du solvant. En opérant à 0°, on récupère la lactone de départ. La structure des composés obtenus est confirmée par analyse et spectrographie infrarouge. On a, par exemple, pour le cétoalcool **2** *d* (KBr) :

$$\nu_{OH} = 3\,490 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_{CO} = 1700 \text{ cm}^{-1}.$$

Les rendements sont de l'ordre de 60 %. Les produits obtenus, solides, sont purifiés par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Si le magnésien comporte un groupe R′ alkyle, tel que : CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, il réagit vivement avec la lactone en provoquant le dégagement du carbure gazeux R′—H correspondant. Le volume de gaz dégagé à température ambiante correspond à un atome d'hydrogène acide; par chauffage, on recueille encore un volume équivalent. Les deux atomes d'hydrogène mobiles ainsi mis en évidence sont ceux du groupe méthylène situé en α du CO lactonique. On sait déjà qu'ils réagissent facilement avec les aldéhydes aromatiques ([7]).

Cette observation confirme aussi celle de W. A. Jacobs et R. C. Elderfield ([2]); plus récemment, d'autres auteurs ont signalé l'acidité d'atomes d'hydrogène de cycles γ-lactoniques saturés ([8]).

Cependant, nous n'avons pu isoler de produit réactionnel dans ces derniers cas. Si on travaille à 0°, il n'y a aucun dégagement gazeux, et on récupère la lactone de départ.

2. Réaction de Friedel-Crafts. — Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un seul cas de réaction de γ-lactone d'énol en présence de chlorure d'aluminium. En 1907, Eijkman ([9]) pense ainsi obtenir l'acide γ, γ-diphényl n-valérianique à partir de la lactone **3** *a* et du benzène.

Nos résultats sont différents : dans les trois exemples que nous avons étudiés, on obtient une γ-dicétone **4**.

$$\text{R—(furanone)=O} + R'—C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{AlCl_3} R—CO—CH_2—CH_2—CO—C_6H_4—R'$$

3 *a* : R = CH_3
3 *b* : R = C_6H_5

4 *a* : R = CH_3, R′ = H
4 *b* : R = CH_3, R′ = CH_3
4 *c* : R = C_6H_5, R′ = H

On chauffe, 1 h à 80°, 0,05 mole de lactone avec 0,15 mole de $AlCl_3$ dans le benzène ou le toluène. Le rendement est d'environ 60 %. Les produits obtenus sont solides, et ils sont purifiés par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Ils sont identifiés par analyse et spectrographie infrarouge. Par exemple, on a pour la dicétone **4** *c* : $\nu_{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$.

CONCLUSION. — On dispose ainsi de nouvelles possibilités pour accéder à des cétones portant en γ une autre fonction cétone ou une fonction alcool tertiaire. Ces méthodes sont intéressantes, en raison de la facilité d'obtention des γ-lactones d'énol, par déshydration des acides γ-cétoniques correspondants.

Par ailleurs, se trouve à nouveau précisé le sens d'ouverture de ces lactones. En effet, comme dans le cas de l'action d'amines primaires ou secondaires [1], la coupure de la lactone se fait entre le carbonyle et l'oxygène (mode *a*) et non entre le C d'une part et la fonction ester d'autre part (mode *b*).

(a) (b)

Nous continuons ce travail en étudiant des produits particuliers obtenus dans certains cas. Nous examinons aussi le comportement des γ-lactones α, β-insaturées isomères, qui conduisent à des produits différents.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) R. CHIRON et Y. GRAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2145.
(2) W. A. JACOBS et R. C. ELDERFIELD, *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 597.
(3) R. FILLER, E. J. PIASEK et L. H. MARK, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2659.
(4) B. BELLEAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5441.
(5) K. D. ZWAHLEN, W. J. HORTON et G. I. FUJIMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957 p. 3131.
(6) R. LONGERAY, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 89.
(7) F. W. SCHUELER et C. HANNA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3528.
(8) F. BOURELLE-WARGNIER et B. GASTAMBIDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1405.
(9) EIJKMAN, *Chemisches Zentralblatt*, II, 1907, p. 2046.

Laboratoire de Chimie organique I,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du diméthylamino-2 benzo-(4.5) dioxaphospholanne-1.3.2 sur les amidoximes simples. Influence du solvant.* Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

On a poursuivi l'étude du mécanisme de la synthèse de spirophosphorannes symétriques, possédant deux cycles oxadiazophospholène.

Les amidoximes donnent par action du diméthylamino-2 benzo-(4.5) dioxaphospholanne-1.3.2 (I), dans l'acétonitrile, des spirophosphorannes symétriques (II) [1], selon la réaction

(*a*) R—C(=N—OH)(NH₂) + Me_2N—P(O₂C₆H₄) (I)

→ (II) + (III) + (IV)

(II)

On observe aussi la formation de composés hexacoordinés du phosphore [1] à liaison PH (III) et sans liaison PH (IV) :

$H_2\overset{\oplus}{N}Me_2$ (III)

$H_2\overset{\oplus}{N}Me_2$ (IV)

Nous avons préparé (III) par action de (I) sur la pyrocatéchine dans l'éther [1]. Dans une première étape on peut penser qu'il se fait le spirophosphoranne symétrique (V), et que l'amine libérée dans le milieu favorise une attaque nucléophile d'une molécule de pyrocatéchine au niveau du phosphore pentacoordiné. Effectivement (III) a été obtenu dans l'acétonitrile, selon la réaction

(*b*) (V) + pyrocatéchine (OH, OH) + HNME₂ $\xrightarrow[\text{exoth.}]{CH_3CN}$ (III)

(V)

Des composés analogues ont été récemment obtenus par cette réaction dans le benzène [2].

Pour tenter d'expliquer la réaction (*a*), nous avons supposé qu'il se formait d'abord le spirophosphoranne dissymétrique (VI). Nous avons donc préparé de tels dérivés selon

$R{-}C({=}N{-}OH)NH_2$ + Cl—P(catéchol)

$\xrightarrow[NEt_3]{\varphi H}$ spirophosphoranne (VI) + HCl, NEt_3

(VI)

puis nous avons fait réagir (VI), dans l'acétonitrile sur une molécule d'amidoxime, en présence d'amine, pour nous retrouver dans les conditions de (*a*). Nous avons bien obtenu (II) et aussi de la pyrocatéchine ce qui permet d'expliquer la formation de (III) et (IV) dans (*a*) :

(*c*) (VI) + $R{-}C({=}N{-}OH)NH_2$ $\xrightarrow[+HNR_2 \text{ exoth.}]{CH_3CN}$ (II) + pyrocatéchine (OH, OH)

Nous avons aussi préparé par cette méthode (II′) avec deux substituants différents :

(*c′*) spirophosphoranne (R = φCH_2) + $\varphi{-}C({=}NOH)NH_2$ $\xrightarrow[HNR_2]{CH_3CN}$ (II′) (substituants φCH_2 et φ) + pyrocatéchine (OH, OH)

(II′)

Reprenant (*a*) et (*c*) dans le benzène ou l'éther, nous avons obtenu des composés parfaitement définis différents de (II) et (II'); par exemple dans le cas de la phénylacétamidoxime on a

(*d*) $\varphi CH_2C(=NOH)NH_2 + Me_2N—P(O_2C_6H_4)$ $\xrightarrow{\varphi H}$ $[C_{16}H_{20}N_3O_4P]$ (VII) $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$ (II) (F 149°)

(*e*) [spirophosphorane : $\varphi CH_2C(=N—O)—N(H)$, P—H, $O_2C_6H_4$] + $\varphi CH_2—C(=NOH)NH_2$ + $HNEt_2$

$\xrightarrow{\varphi H}$ $[C_{18}H_{24}N_3O_4P]$ (VIII) $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$ (II)

(*e'*) [spirophosphorane : $\varphi CH_2—C(=N—O)—N(H)$, P—H, $O_2C_6H_4$] + $\varphi C(=NOH)NH_2$ + $HNEt_2$

$\xrightarrow{\varphi H}$ $[C_{18}H_{24}N_3O_4P]$ (VIII) $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$ (II)

Les formules brutes de (VII) et (VIII) correspondent à celles des composés (VI) avec, en plus, une molécule d'amine et un atome d'oxygène, provenant probablement d'une molécule d'amidoxime. Ces composés, insolubles dans les solvants non polaires, sont décomposés dans les solvants polaires. C'est ainsi que mis en suspension dans CH_2Cl_2, ils conduisent aux spirophosphorannes (II).

Estimant que la complexité des réactions (*d*) et (*e*) était due aux amidoximes, nous avons fait réagir, dans les mêmes conditions, un aminoalcool sur (VI). Nous avons isolé un composé, dont les analyses correspondent à la formule (IX) (il se décompose dans les solvants polaires) :

(*f*) [spirophosphorane : $\Phi CH_2C(=N—O)—N(H)$, P—H, $O_2C_6H_4$] + [aminoalcool : OH, NH_2] $\xrightarrow{\Phi H}$ [$\Phi CH_2C(=N—O)—N(H)$, $P^{\ominus}$(H)($O_2C_6H_4$)(O—C—$NH_3^{\oplus}$)]

(IX)

Conclusion. — Si on considère (*c'*) dans l'acétonitrile, on isole le composé (II') alors que par la même réaction (*e'*) mais dans le benzène, on isole le composé final (II). Il est donc probable que les réactions (*a*)

et (*c*) ne passent pas par les intermédiaires (VII) et (VIII), sinon (*c'*) devrait donner aussi (II) et non (II'); néanmoins d'après (*f*) elles pourraient se faire par l'intermédiaire d'un composé hexacoordiné du phosphore.

TABLEAU

		C	H	N	P
(VII) F 115°C; $C_{16}H_{20}N_3O_4P$	Calculé %.......	55,06	5,78	12,04	8,89
	Trouvé %.......	54,31	5,85	11,66	8,88
(VIII) F 120°C; $C_{18}H_{24}N_3O_4P$	Calculé %.......	57,34	6,42	11,15	8,23
	Trouvé %.......	57,97	6,04	12,70	8,06
(IX) F 125°C; $C_{18}H_{24}N_3O_4P$	Calculé %.......	57,34	6,42	11,15	8,23
	Trouvé %.......	58,36	6,22	11,17	8,39

Si l'on tient compte de (*f*), il est possible que dans (*d*) et (*e*), il y ait une attaque nucléophile de l'amidoxime sur (VI), en présence d'amine pour donner un composé du phosphore hexacoordiné instable conduisant ensuite à (VII) et (VIII).

L'étude de ces diverses réactions est poursuivie de manière à élucider à la fois la structure de (VII) et (VIII), et leur transformation dans les solvants.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) L. LOPEZ, M. T. BOISDON et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.
(2) R. BURGADA, D. BERNARD et C. LAURENÇO, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297.

Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Chimie,
P. C. IV,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un nouveau mode général d'évolution des photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoxylés en 1-4 : l'isomérisation en époxy-céto-acétals par migration transannulaire de restes alcoxyle.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy**, **Régis Dupont** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

Sous l'effet de solvants protiques, tels que le méthanol, ou d'une catalyse acide, les photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoxylés en 1-4, **1**, subissent, parallèlement à la coupure en aldéhydes-esters **4**, une isomérisation en époxy-céto-acétals **6**. Cette transformation, minoritaire, doit résulter d'un mode accessoire d'évolution des dioxétannes **3**, intermédiaires formés par transposition allylique des photooxydes **1**.

Les recherches que nous avons poursuivies jusqu'à présent ont établi que les photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoylés en 1-4, **1**, subissent très généralement, par simple abandon à température ambiante de leurs solutions dans divers solvants, deux sortes de transformations, le plus souvent concurrentes : la dissociation qui régénère les diéthers anthracéniques initiaux **2**, et l'ouverture du noyau latéral peroxydé qui conduit aux aldéhydes-esters **4**, isomères des photooxydes **1** ([1]).

L'importance relative des deux réactions dépend évidemment de la température, du solvant et du photooxyde considéré. Ainsi dans les solvants aprotiques, la dissociation, processus rétrodiénique concerté, est le mode d'évolution prédominant (benzène) sinon unique (pyridine, tétrahydrofuranne). A l'inverse, dans les solvants protiques, c'est l'ouverture qui l'emporte en totalité (acide acétique) ou en partie (méthanol) et notre étude du photooxyde de méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9.10 anthracène [([1]), ([2])] a montré que cette seconde transformation, qui peut être catalysée par les acides, doit résulter là d'une isomérisation allylique spontanée en dioxétannes instables **3** dont la scission immédiate (*voie a*) fournit les aldéhydes-esters **4**.

Dans le cas du photooxyde **1** *a* du dibenzyloxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, qui se distingue des autres photooxydes de la série par une aptitude réduite à la dissociation, on trouvait de plus, après abandon en méthanol, à côté de l'aldéhyde-ester **4** *a*, un second isomère du photooxyde, de structure assez imprévue, l'époxy-céto-acétal **6** *a*, en proportions voisines de 10 % ([3]). Nous avons maintenant pu démontrer le caractère général de ce second processus, minoritaire, d'isomérisation des photooxydes dialcoxylés.

En effet, après repos du photooxyde **1** *b* du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène dans le méthanol, ou dans du benzène additionné d'acide *p*-nitrobenzoïque, on peut isoler par CCM sur silice, à côté de l'aldéhyde-ester **4** *b* (70 %), déjà décrit [([4]), ([5])] un nouveau composé de formule $C_{28}H_{22}O_4$, en cristaux incolores F_{inst} 187-188° (acétonitrile) (3 à 10 %).

Il s'agit de l'époxy-céto-acétal diméthylique, **6** *b*, ainsi qu'en témoignent ses spectres, infrarouge [en KBr : $\nu_{C=O}$ à 1695 cm^{-1}] et de RMN [dans $CDCl_3$, δ en 10^{-6} (δ TMS = 0) : 3 H (OCH_3) (*s*) à 3,05; 3 H (OCH_3) (*s*) à 3,08; 2 H (H_2 et H_3) (*q*) à 3,63 et 3,93 avec J_{2-3} = 4,5 Hz; 14 H (aromatiques) (*m*) à 7,2-7,5], et son hydrolyse quasi intégrale en époxy-dicétone **11** par action de HCl en solution hydroacétonique.

Avec l'analogue non phénylé en *méso* du photooxyde **1** *a*, le photooxyde dibenzyloxylé **1** *c*, qui se dissocie rapidement à la température ambiante ([6]), on ne trouve après dissolution dans le benzène pur, à côté du diéther anthracénique **2** *c* (70 %) et de l'aldéhyde-ester **4** *c* ([3]) (8 %),

a, Z = C_6H_5, R = $-CH_2C_6H_5$ b, Z = C_6H_5, R = $-CH_3$ c, Z = H, R = $-CH_2C_6H_5$

que des traces de l'époxy-céto-acétal **6** *c*; par contre, les proportions de ces deux derniers composés s'accroissent beaucoup si l'on ajoute de l'acide *p*-nitrobenzoïque à la solution benzénique et l'on isole alors à côté de **4** *c* (71 %), l'acétal dibenzylique **6** *c* (7 %), $C_{28}H_{22}O_4$ en cristaux incolores, F_{inst} 132-133° (oxyde d'isopropyle). Ses caractéristiques spectrales [en infrarouge dans KBr : $\nu_{C=O}$ à 1685 cm^{-1}; en RMN dans $CDCl_3$, δ en 10^{-6} (δ TMS = 0) : 2 H (OCH_2) (*q*) à 4,07 et 4,68 avec J_{A-B} = 11,5 Hz; 2 H (OCH_2) à 5,18; 2 H (H_2 et H_3) (*q*) à 3,89 et 4,28 avec J_{2-3} = 4,5 Hz; 1 H (H_9) (*s*) à 8,5; 1 H (H_{10}) (*s*) à 8,4; 14 H (aromatiques) (*m*) à 7,2-8,0] de même que son hydrolyse acide en époxy-dicétone **11** et alcool benzylique viennent confirmer sa structure.

Il est intéressant de noter que l'addition de méthanol à la solution benzénique de **1** *c* entraîne les mêmes transformations que celle d'acide

p-nitrobenzoïque, mais que si l'aldéhyde-ester résultant est toujours **4** *c*, c'est-à-dire ne comporte pas de reste méthoxyle, l'acétal que l'on isole alors (7 %) est l'acétal mixte **10** *c*, à la fois méthylique et benzylique. Ce composé $C_{22}H_{18}O_4$, en cristaux incolores, F_{inst} 137-138° (hexane-oxyde d'isopropyle), s'apparente aux précédents par ses propriétés [en infrarouge, dans KBr : $\nu_{C=O}$ à 1690 cm^{-1}; en RMN, dans $CDCl_3$, δ en 10^{-6} (δ TMS = 0) : 3 H (OCH_3) (*s*) à 3,0; 2 H ($O-CH_2$) (*s*) à 4,9; 2 H (H_2 et H_3) (*q*) à 3,70 et 4,06 avec J_{2-3} = 4,5 Hz; 1 H (H_9) (*s*) à 8,5; 1 H (H_{10}) (*s*) à 8,15; 9 H (aromatiques) (*m*) à 7,4-8,0] et son hydrolyse en **11**.

La nette différence qui se manifeste entre les photooxydes **1** *a* et **1** *c* lors des transformations induites par le méthanol suggère que si la coupure en aldéhydes-esters apparaît toujours comme un processus intramoléculaire, le passage aux époxy-céto-acétals peut être selon les cas soit intra, soit intermoléculaire.

Il semble très probable que la formation des époxy-céto-acétals est l'aboutissement d'un second mode d'évolution des dioxétannes **3** qui entre en compétition avec la scission en aldéhydes-esters **4**. On constate en effet que l'adjonction de réducteurs tels que la thio-urée, ou encore MgI_2, aux solutions méthanoliques des photooxydes **1** *a*, **1** *b* et **1** *c*, inhibe simultanément la production des dérivés **4** et **6** au profit des alcoxy-4 anthraquinones-1.2, **7** *a* (62 %), **7** *b* (65 %) et **7** *c* (50 %) qui doivent provenir d'une réduction des dioxétannes **3** en cétols **8**, suivie d'autoxydation. Parmi ces *o*-quinones, nous avions déjà décrit **7** *a*, F_{inst} 206-207° [3]; de même, **7** *b*, $C_{27}H_{18}O_3$, en cristaux orangés, F_{inst} 252-253°, avait été isolée après action des acides anhydres sur **1** *b* [5]. L'*o*-quinone **7** *c*, $C_{21}H_{14}O_3$ est nouvelle; elle se présente en cristaux jaunes, F_{inst} 235-236° (éthanol) [en ultraviolet, λ_{max} en nm (log ε), éthanol : 224 (4,48); 291 (4,43); 420 (3,58); en RMN dans DMSO, D_6, δ en 10^{-6} (δ TMS = 0) : 2 H ($O-CH_2$) (*s*) à 5,3; 1 H (H_3) (*s*) à 6,2; 11 H (aromatiques) (*m*) à 7,4 et 8,2-8,6].

La première étape de la transformation des dioxétannes **3** en époxy-céto-acétals consisterait en une attaque du cycle peroxydique par la double liaison de l'éther énolique (*voie b*) selon un mécanisme comparable à celui qu'on invoque dans l'époxydation des cétones α - β éthyléniques par H_2O_2 en milieu alcalin [7]. On pourrait s'attendre ensuite à ce que l'ion dipolaire résultant **5** se cyclise en diépoxyde dialcoxylé **9**, toutefois la tension stérique de ce dernier et les propriétés ionisantes du milieu ne peuvent que défavoriser cette cyclisation ou la rendre pour le moins réversible. On conçoit alors que la stabilisation intervienne selon les cas soit par une migration transannulaire du reste alcoxyle hémi-acétalique (**5** *a* $\rightarrow$ **6** *a*), soit par une fixation sur le site positif du méthanol utilisé comme solvant avec élimination du reste alcoxyle hémi-acétalique (**5** *c* $\rightarrow$ **10** *c*). La proximité du reste alcoxyle et du carbone positif dans

l'une des conformations bateau du cycle latéral autorise une telle migration intramoléculaire et le passage à la réaction intermoléculaire qu'on observe en allant de **1** *a* à **1** *c* tient sans doute à la disparition de l'effet d'écran vis-à-vis du méthanol que peuvent jouer dans le premier cas les phényles situés en *méso*.

L'évolution vers un époxyde qu'on a également observée avec le photooxyde 1-4 du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène [8] n'est pas limitée à cette série. Elle semble commune aux endoperoxydes comportant sur l'un des carbones extrêmes un groupement fortement donneur d'électrons puisqu'on l'observe aussi chez le photooxyde du pentaphénylpyrrole [9]. Toutefois, le comportement des photooxydes dialcoxylés illustre le fait nouveau qu'elle peut s'accompagner d'une transposition intramoléculaire quand deux restes de ce type sont fixés aux extrémités du pont peroxyde.

(*) Séance du 19 mars 1973.

[1] J. Rigaudy et J. J. Basselier, *Pure and Applied Chem.*, Suppl., 23e Congrès IUPAC, 1, 1971, p. 383.

[2] J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1678.

[3] J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p 416.

[4] J. Rigaudy, C. Deletang, D. Sparfel et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.

[5] J. E. Baldwin, H. H. Basson et H. Krauss Jr, *Chem. Comm.*, 1968, p. 984.

[6] J. Rigaudy, N. C. Cohen et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1851.

[7] W. A. Waters, *Mechanisms of oxidation of organic eompounds*, Methuen and Co, Ltd (Londres), 1964, p. 48.

[8] J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1258.

[9] Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 516.

E. R. A.,
Oxydation chimique et photochimique,
Laboratoire de Chimie organique
de l'E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α, α, γ-trisubstitués : isolement et caractérisation des bromo-2 diméthyl-2.4 butanolides.* Note (*) de MM. Sithan Chou, Christian Daremon et René Rambaud, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action du brome sur le mélange des stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide, en présence de tribromure de phosphore, conduit à un mélange de stéréoisomères de la bromo-2 lactone correspondante; le spectre de résonance magnétique nucléaire de chacun de ces isomères a pu être analysé. Le mélange des bromures constitue un point de départ pour des synthèses ultérieures.

Pour atteindre les stéréoisomères possibles du bromo-2 diméthyl-2.4 butanolide, inconnus à ce jour, nous avons fait réagir du brome sur le mélange des deux diméthyl-2.4 butanolides *cis* et *trans* ([1]), dans des conditions analogues à celles qui nous ont permis d'accéder aux bromo-2 et dibromo-2.2 butanolides [([2]), ([3])], puis aux bromo-2 méthyl-4 et dibromo-2.2 méthyl-4 butanolides stéréoisomères ([4]).

On dispose, dans un ballon, 11,4 g (M/10) du mélange (50 % *cis*, 50 % *trans*) des stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide avec 1 ml de tribromure de phosphore. Le tout est chauffé, sous agitation, à 130° et l'on y verse, goutte à goutte, 16 g de brome (M/10) en maintenant la température entre 130 et 140°. Un ultime chauffage de 1 h à cette température, suivi d'un entraînement rapide et d'un tour de distillation conduit, avec un rendement de l'ordre de 65 %, à un mélange des deux α-bromolactones possibles.

Le résultat de cette opération se présente sous la forme d'un liquide légèrement jaunâtre, conservable sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière.

La chromatographie en phase vapeur d'un échantillon le montre formé des deux stéréoisomères α-halogénés dans lesquels les groupements méthyle se trouvent, soit (*cis*) du même côté, soit (*trans*) de part et d'autre du plan constitué par le cycle lactonique. Les constantes et le spectre infrarouge donnés ci-dessous concernent un tel mélange, dont la composition moyenne correspond à 70 % de l'isomère diméthylé *cis* et 30 % de l'isomère *trans*.

$É_{15}$ 110-113°; d_4^{22} 1,479; n_D^{22} 1,4830; RM. mesurée : 37,27 (calculée 37,13).

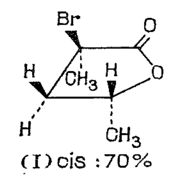
Analyse : $C_6H_9BrO_2$, calculé %, C 37,33; H 4,70; Br 41,39; O 16,58; mesuré %, C 38,13; H 4,86; Br 41,37; O 15,64.

Spectre infrarouge (pur entre lames) : 1779 cm^{-1} [ν (C=O) lactonique], environ 1200 cm^{-1} [ν (C—O) lactonique].

Il nous a été possible, par chromatographie en phase vapeur préparative, d'enrichir le mélange en son constituant le plus abondant, sans réussir toutefois à atteindre ce constituant mieux qu'à 90 % de pureté.

Un spectre de RMN ($CDCl_3$) a été réalisé sur ce mélange enrichi, ce qui a permis, par comparaison avec un spectre de RMN ($CDCl_3$) obtenu à partir du mélange primitif d'attribuer, sans ambiguïté, à chacun des stéréoisomères, les pics qui lui reviennent en propre :

a. Bromo-2 *diméthyl*-2.4 (cis) *butanolide :*



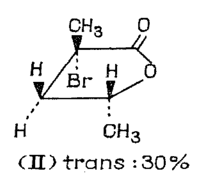
(I) cis : 70%

CH_3 (γ') : doublet à $1{,}47.10^{-6}$ (3 H), J = 6,0 Hz;
CH_3 (α') : singulet à $1{,}93.10^{-6}$ (3 H).

Les protons H (β), H (β') et H (γ) forment, de leur côté, un spectre ABX net, à partir duquel nous avons déterminé, par la méthode de Garbisch ([5]), les glissements et couplages suivants :

H (β') : $1{,}98.10^{-6}$ (1 H);
H (β) : $2{,}78.10^{-6}$ (1 H);
H (γ) : multiplet centré à $4{,}77.10^{-6}$ (1 H) ($J_{H(\gamma)-CH_3(\gamma')} = 6{,}0$; $J_{\beta\beta'} = 14{,}5$; $J_{\beta'\gamma} = 10{,}12$; $J_{\beta\gamma} = 4{,}38$ Hz).

b. Bromo-2 *diméthyl*-2.4 (trans) *butanolide :*



(II) trans : 30%

CH_3 (γ') : doublet à $1{,}57.10^{-6}$ (3 H), J = 5,5 Hz;
CH_3 (α) : singulet à $1{,}93.10^{-6}$ (3 H);
H (β') : multiplet centré à environ $2{,}00.10^{-6}$ (1 H);
H (β) : multiplet centré à environ $2{,}67.10^{-6}$ (1 H)
H (γ) : multiplet centré à environ $4{,}78.10^{-6}$ (1 H)
} couplages non déterminables sur le mélange des isomères.

Dnas les deux cas, le blocage, par double irradiation en fréquence du signal du proton H (γ), nous a permis de vérifier :

— la position exacte de résonance des groupements méthyle en γ',

— le glissement des protons H (β), H (β'), pour le composé (I). Nous retrouvons alors, pour ces protons, un spectre AB, aisément calculable,

qui nous permet de nous assurer du glissement et des couplages les concernant.

Nous remarquerons, ici, qu'un atome de brome en α', c'est-à-dire en position *cis* par rapport au méthyle en γ', déblinde celui-ci davantage que ne le fait un groupement méthyle en la même position α'.

A partir des bromo-2 diméthyl-2.4 butanolides, il est aisé d'obtenir les hydroxy-2 diméthyl-2.4 butanolides et les esters correspondants, ainsi que le diméthyl-2.4 butène-2 olide; ces mêmes olides bromés peuvent également permettre d'avoir accès aux alcoxy-2 diméthyl-2.4 butanolides. Des recherches en ce sens sont entreprises; elles donneront lieu à publication prochaine.

Spectres infrarouges réalisés sur appareil « Beckman » IR 8, spectres de RMN sur appareil « Varian » T 60.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) S. Chou, C. Daremon et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 445

(2) C. Daremon et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2028.

(3) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.

(4) C. Daremon, R. Rambaud et M. Verniette, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 503.

(5) E. W. Garbisch Jr, *J. Chem. Educ.*, 6, 1968, n° 45, p. 402.

Groupe de recherche
de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique des ions 11-molybdo (et tungsto)-1 ferri*^{III}*-1 silicates.* Note (*) de MM. **Paul Rigny, Léonardo Pinsky** et **Jean-Marc Weulersse**, présentée par M. Francis Perrin.

La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) en phase solide des ions 11-molybdo et (tungsto)-1 ferri^{III}-1 silicates permet de mettre en évidence des différences entre les liaisons fer-oxygène des deux composés.

Introduction. — Les hétéropolyanions du type $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$ et $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ ont donné lieu à de nombreuses études chimiques (1) et même à des études par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) [(2), (3)]. Dans ces composés les atomes métalliques sont entourés

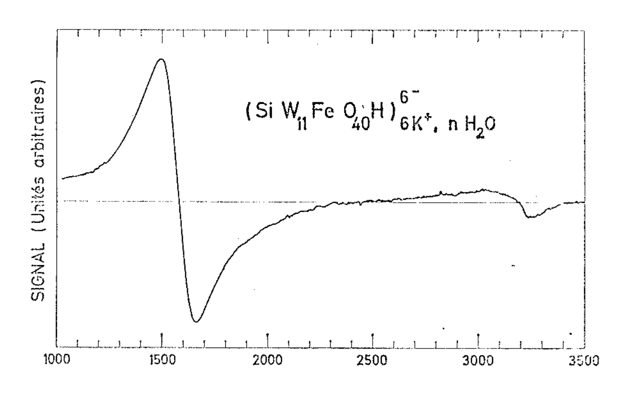


Fig. 1. — Champ magnétique (Gauss).

de six oxygènes. Les liaisons métal-oxygène et leurs propriétés ne sont pas complètement élucidées et en particulier la possibilité d'introduire successivement plusieurs électrons dans l'ion sans changer sa structure : les ions $(SiW_{12}O_{40})^{(4+n)-}$ existent avec $n = 1, 2, 3, 4$ électrons. Ce travail comporte l'étude par résonance paramagnétique électronique de deux hétéropolyanions dérivant des précédents, les ions 11-molybdo-1 ferri-silicate (5) $(SiMo_{11}FeO_{40}H)^{6-}$ et 11-tungsto-1 ferri-silicate [(4), (6)] $(SiW_{11}FeO_{40}H)^{6-}$. Le choix de ces composés s'explique par la sensibilité particulière du fer à l'environnement chimique [(7), (8)].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les échantillons de $(SiW_{11}FeO_{40}H)^{6-}$, 6 K^+, n H_2O et de $(SiMo_{11}FeO_{40}H)^{6-}$, 6 K^+, n H_2O ont été préparés par M. Massart ([11]). Les cristaux ont été réduits en poudre. Les spectres ont été enregistrés à 4,2 K en bande X sur un spectromètre « Varian » (*fig.* 1 et 2).

Pour le composé tungstique on obtient une raie à $g_{eff} = 4{,}12 \pm 0{,}02$ tandis que pour le composé molybdique on obtient un $g_{eff} = 1{,}93 \pm 0{,}05$. Les positions des raies de résonance sont décrites par un g_{eff} tel qui

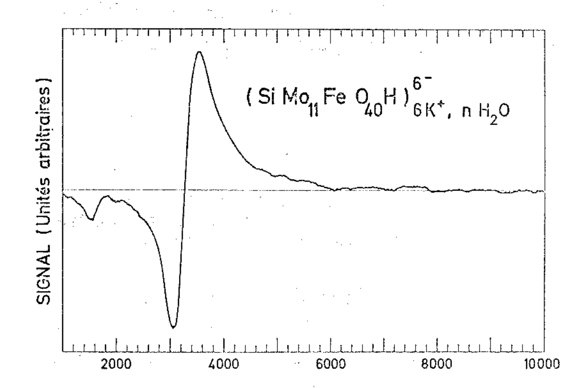


Fig. 2. — Champ magnétique (Gauss).

$h\nu = g_{eff}\,\mu_B\,H$, g dépendant en fait de l'orientation du champ magnétique H par rapport aux directions des axes cristallins est un tenseur d'ordre 2.

RAPPEL DE LA THÉORIE. — L'interprétation des résultats a été faite à partir de différentes études de la R. P. E. du fer III [([7]), ([8])], effectuées selon la théorie du champ cristallin. L'ion Fe^{3+} libre de configuration $3\,d^5$ a pour terme fondamental le terme ^6S. Lorsque l'ion n'est plus libre, deux cas sont à considérer suivant l'importance relative du champ cristallin et de l'énergie du premier terme excité de l'ion libre (3.10^4 cm^{-1}).

1° *Champ faible.* — Le champ cristallin faible par rapport à l'énergie du premier terme excité de l'ion libre, ne mélange donc pas beaucoup le terme de base ^6S avec les termes excités. On va traiter le champ cristallin à l'intérieur du terme ^6S (spin total 5/2). C'est par l'interaction spin-orbite que le champ cristallin lève la dégénérescence de spin. Les calculs sont ensuite effectués en étudiant un hamiltonien de spin dont la forme est donné par la symétrie du site de l'ion Fe^{III}. On écrit en négligeant les termes d'ordre 4 par rapport aux composantes S_x, S_y, S_z du spin total $S = 5/2$:

$$\mathcal{H} = 2\,\mu_B\,\vec{H}.\vec{S} + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E\,(S_x^2 - S_y^2);$$

μ_B, magnéton de Bohr;
H, champ magnétique statique;

D et E mesurent les distorsions du champ cristallin par rapport à la symétrie cubique. Par changement d'axe on peut se ramener aux cas $E/D \leq 1/3$. Le terme fondamental est décomposé en trois doublets. L'énergie Zeeman est traitée en perturbation par rapport à D. Dans le cas général chaque doublet donne une raie très anisotrope, donc difficilement observable sur un spectre de poudre, mais dans le cas où E/D vaut 1/3 l'un des doublets donne une raie isotrope pour g_{eff} voisin de 4,28.

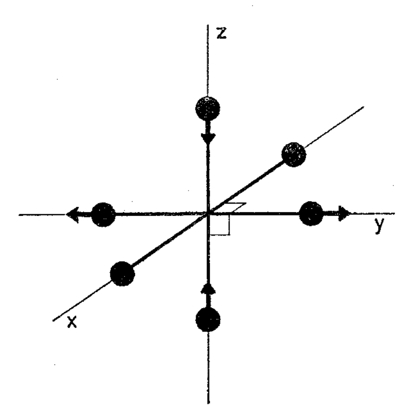


Fig. 3. — Déplacement des atomes d'un octaèdre régulier donnant un exemple de symétrie « rhombique » pure correspondant au cas E/D = 1/3. (Les déplacements suivants, les axes *y* et *z* ont la même amplitude.)

2° *Champ fort.* — Le champ cristallin est fort, on ne peut plus parler de termes. En symétrie cubique les cinq orbitales *d* se décomposent en un doublet $d\gamma$ et un triplet $d\varepsilon$; dans un site octaédrique le triplet a une énergie inférieure au doublet et l'état fondamental est $(d\varepsilon)^5$ le spin total est 1/2. Les calculs sont ensuite effectués en diagonalisant l'hamiltonien total dans le sous espace des six fonctions d'onde de $(d\varepsilon)^5$. (On admet que la partie non cubique du champ cristallin est nettement plus petite que la partie cubique.) L'énergie Zeeman traitée en perturbation par rapport à l'hamiltonien total, conduit à des valeurs de g_{eff} anisotropes mais voisines de $g_{eff} = 2$ (fer ferrique en champ fort).

Interprétation. — La raie à $g_{eff} = 4,12$ du composé tungstique est très caractéristique, elle s'explique par un fer III de spin fort (champ faible). La valeur expérimentale 4,12 est inférieure à la valeur calculée pour E/D = 1/3, le calcul conduit à un rapport E/D légèrement inférieur à 1/3. La symétrie correspondant au cas E/D = 1/3 (*fig.* 3) est appelée « rhombique » pure dans les articles anglosaxons. La raie à $g_{eff} = 2$, d'intensité faible n'a pas été interprétée et a été attribuée à une impureté.

La raie à $g_{eff} = 2$ du composé molybdique s'interprète avec un spin faible (champ fort).

La différence entre les deux composés est assez remarquable, la grandeur du champ cristallin est une façon de mesurer la force de la liaison du fer avec les six oxygènes l'entourant; en effet plus le champ cristallin est fort, plus est forte l'influence des oxygènes sur le fer, donc plus forte est la liaison. Le composé molybdique a une liaison plus forte que le composé tungstique. La différence observée est à rapprocher du fait que contrairement au composé tungstique le composé molybdique se détruit si l'on cherche à lui enlever le fer; la destruction est une façon de voir que la liaison est plus forte. Ces observations concordent avec la grande stabilité de l'ion 11-tungsto-silicate $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ (9), alors que l'ion 11-molybdo-silicate n'existe pratiquement pas en solution (10).

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) R. Massart et G. Hervé, *Revue de Chimie minérale*, 5, 1968, p. 501.
(2) P. Rabette, C. Ropars et J. P. Grivet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 153.
(3) H. So et M. T. Pupe, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 2765.
(4) C. Tourne et G. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(5) M. Petit et R. Massart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1860.
(6) A. Teze et P. Souchay, *Rev. Chim. minér.*, 7, 1970, p. 539.
(7) W. E. Blumberg, *Wenner Gren Center International Symposium séries*, n° 9. *Magnetic Resonance in Biological Systems*, p. 120.
(8) M. Kotani, *Advances in quantum Chemistry*, 4, p. 227.
(9) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 73.
(10) Biquard et Lamache, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 32.
(11) Laboratoire de Chimie. L. A. au C. N. R. S. n° 146, Université de Paris VI.

Service de Chimie Physique,
C. E. N. S.,
B. P. n° 2,
91190-*Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de l'orientation cristalline du métal et de la pression partielle de gaz sulfurant sur la formation de germes de sulfure de fer.* Note (*) de M. **Bernard Blaise**, Mlle **Annick Genty** et M. **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons donné un ensemble de résultats concernant l'étude thermodynamique de la formation de germes de sulfure de fer FeS dans des mélanges H_2-H_2S entre 650 et 770°C et pour des rapports p_{H_2S}/p_{H_2} compris entre 6.10^{-4} et 15.10^{-4}. Ces germes étaient formés sur des échantillons massifs de fer pur de surface convenablement préparée pour l'observation au microscope. Les grandeurs thermodynamiques relatives à leur formation avait pu être déterminées. L'objet de la présente Note est de préciser l'influence de l'orientation cristalline sur le nombre de germes n par unité de surface (10^{-4} mm²) et de montrer comment pour une même orientation ce nombre varie avec la pression de gaz sulfurant.

Lorsqu'on se place dans le domaine sulfurant déterminé antérieurement, il est possible avec un échantillon comportant un assez grand nombre de cristaux de tracer une carte de n en fonction de l'orientation. Une telle carte est reproduite sur la figure 1 pour les conditions suivantes : température 721°C, rapport $p_{H_2S}/p_{H_2} = 10{,}45.10^{-4}$ et temps de traitement

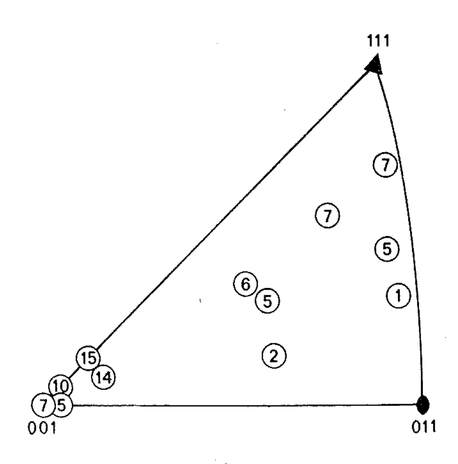


Fig. 1

2 h 30 mn. On a en fait reporté dans le triangle stéréographique, pour lequel sont indiqués les trois plans principaux notés simplement (001), (011) et (111), n pour les divers cristaux étudiés sur un même échantillon. Ce nombre est reporté dans un cercle dont la position caractérise l'orientation du plan étudié. On voit que la densité superficielle est maximale pour un plan proche de (001) (à 8°) et minimale au voisinage du plan (011), les valeurs correspondant à (111) étant intermédiaires. On a donc le classement

suivant : $n_{(\text{plan voisin de } 001)} > n_{(111)} > n_{(011)}$. Ce résultat est retrouvé dans tout le domaine de température précédemment indiqué. Il est analogue au classement obtenu avec le fer pour d'autres atmosphères [O_2 ([2]), H_2-H_2O ([3])].

Il était intéressant, tout en restant au voisinage de la composition d'équilibre au delà de laquelle on a apparition des germes, de faire varier progressivement la composition de l'atmosphère gazeuse et de vérifier

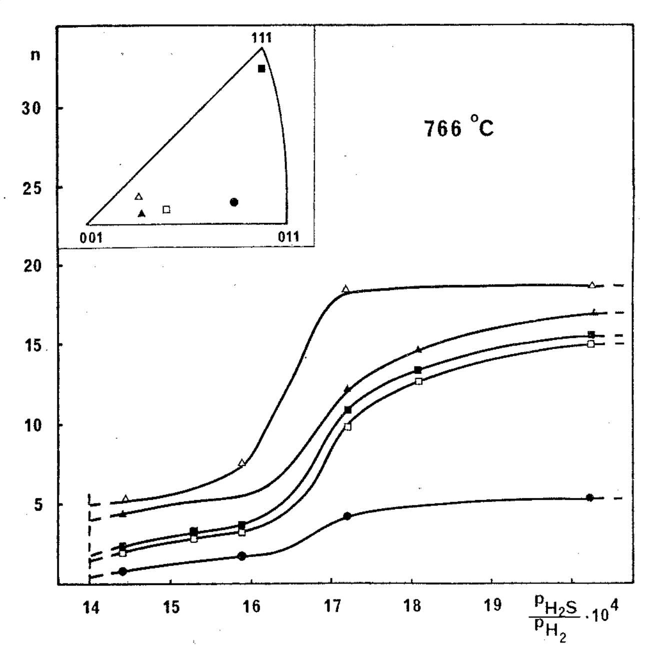


Fig. 2

l'influence de cette dernière sur *n*. Ceci a été réalisé à trois températures : 702, 745 et 766°C. La pression totale P_t a été maintenue constante et le rapport $p_{H_2S}/p_{H_2} = K$ est modifié progressivement à une même température. Étant donné que l'on a $p_{H_2S} = KP_t/(K+1)$ et que K est de l'ordre de 10^{-3}, la pression de gaz sulfurant P_{H_2S} est pratiquement égale au produit KP_t. Il était également possible de faire varier p_{H_2S} en maintenant K constant et en faisant varier P_t. Nous avons vérifié que quelle que soit la méthode utilisée on retrouve des résultats voisins pour une même pression de gaz sulfurant p_{H_2S}. Nous avons représenté sur la figure 2 la variation de *n* à 766°C pour diverses faces cristallines, dont l'orientation est reportée dans un triangle stéréographique, en fonction du rapport $p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot 10^4$, car dans ces expériences P_t a été maintenue constante. On voit que pour une même face cristalline le nombre *n* varie d'une valeur minimale n_m pour la composition d'équilibre correspondant à l'apparition des germes,

jusqu'à une valeur maximale n_M et la courbe donnant n en fonction de p_{H_2S}/p_{H_2} est de type sigmoïde. Les résultats obtenus aux deux autres températures sont tout à fait analogues. Avant de donner une interprétation de la forme de cette courbe, il convient d'indiquer que le temps de sulfuration ne modifie pas, en première approximation, la valeur de n, les autres conditions étant fixées; toutefois on observe que le taux de recouvrement de la surface mesuré au quantimet, augmente avec la durée

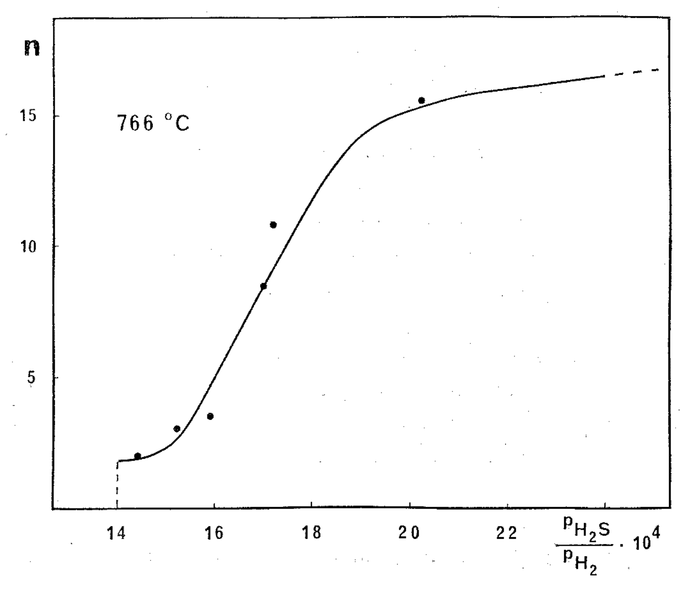


Fig. 3. — Courbe théorique. • points expérimentaux.

de l'expérience et tend à devenir pratiquement le même pour les diverses orientations. Là où les germes sont moins nombreux leurs dimensions sont plus importantes.

Afin d'interpréter le type de courbe obtenu nous avons cherché à exprimer la probabilité de formation π_f et celle de destruction π_d d'un germe en fonction de la fraction de sites potentiels de germination occupés, θ, définie par le rapport du nombre n de germes observés pour une pression p_{H_2S} au nombre maximum n_M, θ_e est la fraction de sites occupés lorsque n a sa valeur minimale. p désignera la pression de gaz sulfurant, p_e étant celle correspondant à l'équilibre d'apparition des germes pour une pression totale fixée. Nous écrirons que $\pi_f = a\,(1 - \theta)\,(p - p_e)^\alpha$ et $\pi_d = b\,(\theta - \theta_e)$ $[1/(p - p_e)^\beta]$, a et b étant des constantes, α et β des exposants. Si l'on admet que dans des conditions fixées de température, de pression totale et de rapport d'équilibre il y a égalité entre π_d et π_f, on arrive à l'expression suivante :

$$\frac{\theta - \theta_e}{1 - \theta} = \frac{a}{b}(p - p_e)^{\alpha+\beta}.$$

Cette expression a été vérifiée dans les conditions suivantes : température 766°C, $P_t = 150$ Torr, plan voisin de (111) (*fig.* 2), $n_M = 17$ germes par 10^{-4} mm^2. L'exposant $\alpha + \beta$ a été choisi égal à 3 après un certain nombre d'essais.

On a donc $p = p_e + \sqrt[3]{b/a}\sqrt[3]{(\theta - \theta_e)/(1 - \theta)}$. Il est possible de déterminer $\sqrt[3]{b/a}$ en prenant dans l'expression précédente $\theta = 0{,}5$ ce qui correspond à un nombre de germes égal à la moitié de n_M. On peut ainsi comparer pour chaque valeur de n, p expérimentale et p calculée.

La figure 3 reproduit ces résultats sous forme d'une courbe théorique en trait plein, $n = f(p_{H_2S}/p_{H_2})$, les valeurs expérimentales étant représentées par des points noirs.

On voit donc que l'expression utilisée satisfait assez bien aux données expérimentales. Une telle expression a pu être vérifiée dans d'autres conditions, toutefois la somme des exposants $\alpha + \beta$ est fonction de la température et cette fonction n'a pu encore être totalement précisée.

Il convient de rappeler que les conditions de formation des germes dans nos expériences restent voisines de celles d'équilibres. Ce travail apporte en définitive un ensemble de résultats nouveaux par rapport aux recherches antérieures effectuées dans les mélanges H_2-H_2S sur le cuivre [4] et sur le fer [5]. Il montre de façon nette que le nombre de germes par unité de surface ne peut croître indéfiniment sur un même plan mais atteint une valeur maximale pour une température et une pression de gaz sulfurant données. Nous avons pu, de plus, établir la loi correspondant à la courbe sigmoïde $n = f(p_{H_2S}/p_{H_2})$ obtenue, loi qui n'avait pas été observée par les chercheurs antérieurs.

Il est remarquable de constater que pour un même métal de structure donnée, ici le fer α cubique centré, quelle que soit la réaction qui donne naissance à des germes, oxydation ou sulfuration, on retrouve pratiquement la même séquence de la variation du nombre de germes en fonction de l'orientation cristalline du métal. On voit donc que celle-ci joue un rôle essentiel pour fixer ce nombre.

(*) Séance du 19 mars 1973,

(1) B. Blaise et A. Genty, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1125.
(2) J. Bardolle et J. Benard, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 706.
(3) B. Blaise, *D. E. S.*, Reims, 1964.
(4) J. Oudar, *Thèse*, Ed. Métaux, Paris, 1960.
(5) J. P. Plumensi, *Thèse*, Ed. Métaux, Paris, 1969.

Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences d'Orléans,
45045 *Orléans-Cedex*
et
C. R. C. C. H. T. (C. N. R. S.),
45100-*Orléans.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique protonique des mouvements de réorientation moléculaire dans des cristaux de deux borazines hexasubstituées.* Note (*) de M. **Jean Gallier**, Mlle **Marie-Annick Chassonneau** et M. **Jean Meinnel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La réorientation autour de l'axe perpendiculaire au plan de la molécule est mise en évidence par une forte diminution de la largeur de raie et du second moment lorsque la température croît de 110 à 300 K. Les valeurs obtenues sont très voisines de celles des dérivés benzéniques homologues.

Les molécules de borazines hexasubstituées sont isoélectroniques des composés benzéniques homologues et caractérisées par un cycle hexagonal de dimensions très voisines [(1) à (6)]. Nous avons cherché si l'analogie de propriétés existe aussi pour l'état cristallin et si notamment des molécules de borazines symétriques peuvent se réorienter dans le réseau cristallin.

Nous avons étudié l'hexaméthylborazine $(CH_3)_6N_3B_3$ et la B-trichloro-N-triméthylborazine $Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$ sur des échantillons fournis par « Alfa Inorganics » et par le Département de Chimie inorganique de Toulouse (14). Les produits sont conservés sous argon en boîte sèche pour éviter l'hydrolyse et les échantillons utilisés en résonance magnétique nucléaire sont surmontés d'argon dans des tubes de verre scellés.

Nous avons enregistré la dérivée de la raie d'absorption magnétique protonique en fonction du champ, à la fréquence de 25 MHz et pour des températures comprises entre 110 et 300 K. L'amplitude de modulation était toujours suffisamment petite pour ne pas nécessiter de correction de forme de raie.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de la largeur de raie δH et du second moment ΔH^2 en fonction de la température. Pour les deux composés, une zone de rétrécissement de la raie et de diminution du second moment sépare deux paliers. Comme pour les benzéniques homologues, ceci est dû à un mouvement de réorientation moléculaire consistant en la pseudo rotation de la molécule par sauts aléatoires multiples de $\pi/3$ autour de l'axe perpendiculaire au plan du cycle. La fréquence de corrélation ν_c de ce mouvement a été calculée à l'aide de la formule de Pake (7) :

$$2\pi\nu_c = \alpha\gamma\,\delta H\left\{\operatorname{tg}\left[\frac{\pi(\delta H^2 - B^2)}{2(C^2 - B^2)}\right]\right\}^{-1},$$

où δH est la largeur de raie à la température T°K, B et C les largeurs sur les paliers haute et basse température et α une constante égale à $(8 \operatorname{Log} 2)^{-1}$. D'après la figure 3, la fréquence ν_c suit la loi $\nu_c = \nu_{c_0} \exp(-U/RT)$ où U est l'enthalpie d'activation du processus de réorientation.

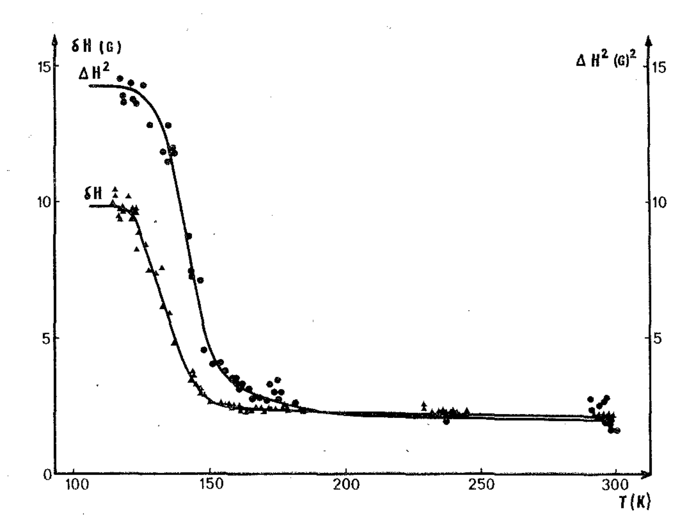


Fig. 1. — Hexaméthylborazine.

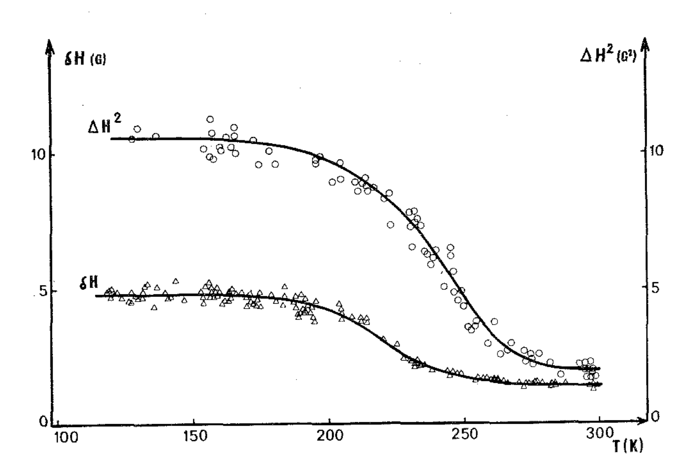


Fig. 2. — B-trichloro-N-triméthylborazine.

Fig. 1 et 2. — Variations de la largeur de raie et du second moment en fonction de la température.

Le tableau I permet de montrer que les valeurs caractéristiques obtenues pour les deux borazines sont très proches de celles observées avec le trichloromésitylène ([8]) et l'hexaméthylbenzène [([9]) à ([12])].

Bien que ne connaissant pas la structure des borazines étudiées, nous avons évalué les contributions intramoléculaires au second moment grâce

à la formule de Van Vleck et en reprenant les hypothèses retenues pour les composés benzéniques [13], en particulier un facteur égal à 0,5 pour la réduction (produite par la réorientation des groupements méthyle autour de leur axe ternaire) de la contribution entre CH_3. Cette valeur de 0,5 a aussi été adoptée pour la réduction de la contribution des atomes

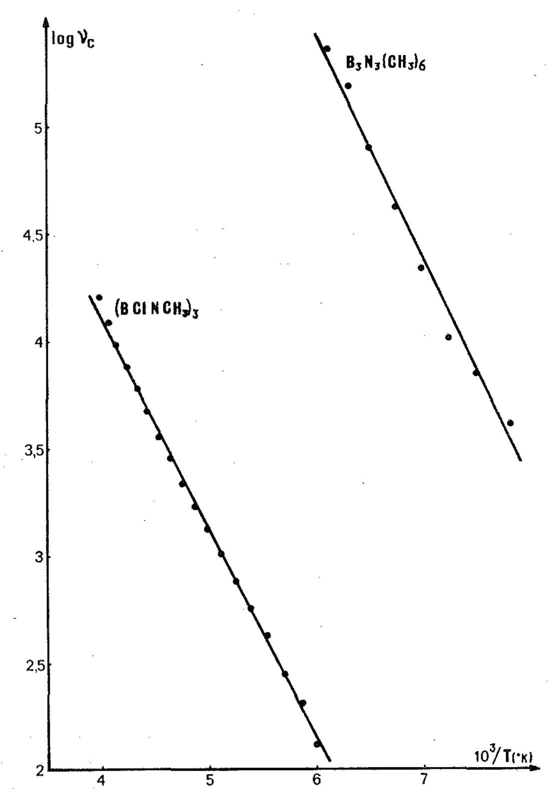


Fig. 3. — Évaluation des enthalpies d'activation.

de bore. Celles des atomes de chlore et d'azote sont négligeables. Les longueurs de liaison utilisées pour ces calculs sont données en Angström dans le tableau II.

Nous obtenons ainsi des contributions intramoléculaires égales à 8,5 Gs^2 pour l'hexaméthylborazine et à 5,6 Gs^2 pour la B-trichloro-N-triméthylborazine dans le cas où les molécules restent fixes (du moins à l'échelle de la RMN), mais où les groupements méthyle subissent une réorientation, c'est-à-dire dans le domaine du palier basse température.

La comparaison de ces valeurs avec les résultats expérimentaux du palier basse température permet de déduire les contributions intermoléculaires du second moment dans cette zone de température : 5,80 Gs^2

TABLEAU I

Produits	Palier basse température δH ([a])	Palier basse température ΔH^2 ([b])	Palier haute température δH ([c])	Palier haute température ΔH^2 ([d])	T_c (*) (K)	ν_c (kHz)	U (kcal/mole)	Réf.
$(CH_3)_6N_3B_3$	9,8	14,3	2,2	2,0	135	10	5,0	
$(CH_3)_6C_6$	7,5	12	2,2	2,0	165	27	5,2	(12)
	7,5	13	3,0	2,5	175	–	–	(9)
	–	–	–	–	–	–	6,0; 6,5	(11), (10)
$Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$	4,8	10,5	1,4	1,9	220	3,6	4,5	–
$Cl_3C_6(CH_3)_3$	3,9	8,7	1,8	2,3	–	–	–	(8)

([a]) (± 0,2 Gs); ([b]) (± 0,5 Gs^2); ([c]) (± 0,1 Gs); ([d]) (± 0,1 Gs^2).

(*) T_c représente la température au centre de la zone de rétrécissement.

TABLEAU II

Produits	B—N (**)	N—CH_3 (2)	B—CH_3 (1)	B—Cl (**)
$(CH_3)_6B_3N_3$	1,42	1,48	1,52	–
$Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$	1,42	1,48	–	1,75

(**) Valeur moyenne prise sur les résultats des différents auteurs [(1) à (6)].

pour $(CH_3)_6N_3B_3$ et 4,90 Gs^2 pour $Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$. Ces valeurs sont voisines de celles des composés benzéniques : 5,60 Gs^2 pour l'hexaméthylbenzène à 95 K et environ 4 Gs_2 pour le trichloromésitylène. Une étude de la structure cristalline permettrait de vérifier ces résultats.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) K. Anzenhofer, *Mol. Phys.*, 11, 1966, p. 495.
(2) K. P. Coffin et S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 193.
(3) D. L. Coursen et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1742.
(4) J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, C. Romers et W. L. Groneveld, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2070.
(5) U. Muller, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1997.
(6) K. Lonsdale, *Nature*, 184, 1959, p. 1060.
(7) G. E. Pake, *Solid State Physics*, 2, 1956, p. 71.
(8) M. Eveno et J. Meinnel, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 108.
(9) E. R. Andrew, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 607.
(10) J. M. Chezeau, *Thèse d'État*, Université de Bordeaux, 1970.
(11) T. P. Das, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 763.
(12) B. Lemanceau, J. M. Chezeau et J. Y. Hache, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 94.
(13) C. Brot, I. Darmon et N. Dat-Xuong, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1061.

(14) M. Pasdeloup et Mme Lepage de l'Université de Toulouse ont bien voulu préparer pour nous le $Cl_3B_3N_3(CH_3)_3$.

Département de Physique cristalline
et Chimie structurale,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 15,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les tétrakis (dialkylamino) zirconium* $Zr(NR_2)_4$: *Étude magnétique et magnétooptique.* Note (*) de M. **Robert Choukroun** et Mme **Danièle Gervais**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude des tétrakis (dialkylamino) zirconium permet de montrer que l'influence de la première transition électronique sur le signe de la rotation magnétooptique et de la susceptibilité magnétique des groupements centraux des composés covalents du titane-IV et du vanadium-V se retrouve pour les composés du zirconium-IV, en dépit de certaines apparences.

Un travail récent du laboratoire (1) sur les orthozirconates d'alcoyle $Zr(OR)_4$, a montré que le groupement zirconate (ZrO_4) se distingue des groupements antérieurement rencontrés dans l'étude de différentes familles de composés du titane-IV et du vanadium-V [(2), (3), (4)] par son effet Faraday positif associé à une susceptibilité diamagnétique.

Mais ces manifestations inhabituelles peuvent être expliquées par l'éloignement du domaine visible de la première transition électronique observée dans le spectre ultraviolet ($\lambda_0 = 195$ nm) compte tenu de l'influence de cette donnée sur la loi de dispersion rotatoire magnétique (5) et sur la valeur de la susceptibilité paramagnétique indépendante de la température (6).

Pour confirmer ces résultats nous avons recherché des composés du zirconium-IV dont la première transition électronique soit moins éloignée du domaine visible de telle sorte que l'effet Faraday puisse devenir négatif et la susceptibilité positive. Dans cet espoir, nous avons entrepris l'étude de la famille des tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$ (où R est un radical éthyle, *n*-propyle et *n*-butyle) dont le spectre électronique nous a montré que la première bande d'absorption ultraviolette se situe à $\lambda_0 = 233$ nm.

Effet faraday. — Les rotations magnétiques molaires ρ_M sont mesurées à l'état liquide, à la température de 20°C et exprimées en microradians (µrd), pour la radiation jaune du spectre du mercure ($\lambda = 578$ nm). Nous pouvons déduire, par un mode de calcul semblable à celui utilisé dans le cas des tétrakis (dialkylamino) titane $Ti(NR_2)_4$ (7), la rotation du groupement central $\rho_{(ZrN_4)}$.

Tableau I

Composés	$\rho_M \pm \Delta\rho$	$4\,\rho_{(NR_2)} \pm \Delta\rho$	$\rho_{(ZrN_4)}$
$Zr(NEt_2)_4$	+1 590 ± 15	+1 528 ± 5	+62
$Zr(NPr_2)_4$	+2 103 ± 20	+2 080 ± 7	+23
$Zr(NBu_2)_4$	+2 690 ± 25	+2 664 ± 10	+26

Les résultats rapportés dans le tableau I montrent que le module magnétooptique du groupement issu du zirconium est positif, mais très faible.

En outre, la dispersion du pouvoir rotatoire magnétique, en région de transparence, des tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$ a été mesurée à l'état de liquide pur à l'aide d'un spectropolarimètre dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 600 et 400 nm.

A partir de la courbe obtenue et de celle que l'on détermine dans des conditions expérimentales identiques pour l'amine secondaire correspondante, on peut atteindre par différence la dispersion propre au groupement central, dans tout le domaine spectral exploré.

A titre d'exemple, nous avons porté dans le tableau II les résultats ainsi déterminés dans le cas du composé pour lequel R = *n*-propyle. On voit alors que la rotation magnétique propre au groupement (ZrN_4) décroît lorsqu'on se rapproche de la région d'absorption et devient négative pour les longueurs d'onde inférieures à 480 nm, ce qui est en parfait accord avec les hypothèses envisagées antérieurement.

Plus précisément, ces valeurs expérimentales vérifient la loi de dispersion à deux termes :

$$\rho = A \frac{\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} + B \frac{\nu^2}{\nu_0^2 - \nu^2} = \rho_A + \rho_B$$

si l'on donne aux coefficients les valeurs

$$A = -2,7_5.10_{12} \quad \text{et} \quad B = +1,9_1.10^3.$$

Les résultats portés dans le tableau II permettent de suivre l'évolution de chacun des deux termes ρ_A et ρ_B en fonction de la longueur d'onde et l'importance croissante de ρ_A quand on se rapproche du domaine d'absorption.

TABLEAU II

λ (nm)	(ρ_M) expérimental	ρ_A (*)	ρ_B (**)	$\rho = \rho_A + \rho_B$
600	+ 26	— 311	+339	+ 28
580	+ 24	— 343	+368	+ 25
560	+ 22	— 377	+400	+ 23
540	+ 20	— 419	+437	+ 18
520	+ 17	— 469	+479	+ 10
500	+ 12	— 530	+531	+ 1
480	+ 5	— 601	+588	— 13
460	— 10	— 693	+659	— 34
440	— 35	— 809	+745	— 64
420	— 91	— 958	+849	—109
400	—179	—1163	+983	—180

(*) $\rho_A = -2,7_5.10^{12} [\nu^2/(\nu_0^2 - \nu^2)^2]$.

(**) $\rho_B = +1,9_1.10^3 [\nu^2/(\nu_2^0 - \nu^2)]$.

On pourra également apprécier avec quelle approximation les résultats expérimentaux peuvent être représentés par la loi théorique de dispersion (en tenant compte du fait que ρ_{exp}, obtenue par différence entre deux rotations expérimentales de valeur élevée, est entachée d'une incertitude assez importante).

SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE. — Les susceptibilités magnétiques molaires χ_M mesurées à l'état de liquide pur, à la température de 20°C et exprimées en u. é. m. C. G. S. sont rassemblées dans le tableau III.

Par un calcul semblable à celui effectué pour les rotations magnétiques, on fait apparaître la susceptibilité propre au groupement issu du zirconium $\chi_{(ZrN_4)}$ (7).

TABLEAU III

Composés	$(\chi_M \pm \Delta\chi_M) . 10^6$	$[4\chi_{(NR_2)} \pm \Delta\chi_{(NR_2)}] . 10^6$	$\chi_{(ZrN_4)} . 10^6$
$Zr(NEt_2)_4$..........	—202 ± 2	—204 ± 2	+2
$Zr(NPr_2)_4$..........	—305 ± 3	—302 ± 3	—3
$Zr(NBu_2)_4$..........	—386 ± 4	—391 ± 4	+5

L'examen du tableau III montre que le groupement central est doué d'une aimantation qui est en moyenne très légèrement paramagnétique, les écarts à cette moyenne pouvant s'expliquer par les incertitudes qui entachent les déterminations expérimentales.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — L'étude magnétique et magnétooptique des tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$ confirme les hypothèses avancées lors de l'étude antérieure des zirconates alcoyliques $Zr(OR)_4$ à savoir que malgré des manifestations inhabituelles, les composés du zirconium-IV ont un comportement en tout point comparable à ceux du titane-IV et du vanadium-V et que l'on peut en déduire que, comme dans $TiCl_4$ (8), la nature de la première transition électronique doit être une transition de transfert de charge coordinat-métal que l'on peut noter $t_1^6 \rightarrow t_1^5\, e$.

En ce qui concerne l'hypothèse émise par Bradley (9) suivant laquelle la liaison Zr—N pourrait présenter comme Ti—N un caractère de multiplicité variable suivant la nature du radical R, on peut conclure de nos mesures magnétiques, magnétooptiques et spectroscopiques (ultraviolet) que, comme dans le cas de Ti—N, la multiplicité de la liaison Zr—N, si elle existe, varie peu de l'un à l'autre des homologues étudiés, les écarts observés restant toujours du même ordre que l'incertitude qui entache les déterminations expérimentales.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$ sont des composés monomères qui ont été préparés par la méthode de Bradley et coll. (10), c'est-à-dire par action du tétrachlorure

de zirconium $ZrCl_4$ sur le dialkylamino-lithium $LiNR_2$ correspondant. Pour les mesures de spectroscopie ultraviolette, les solutions ont été préparées en boîte à gants, avec de l'hexane pour spectroscopie desséché sur sodium comme solvant. Les dosages du zirconium ont été effectués au laboratoire par gravimétrie de ZrO_2, les prises d'essai étant faites en boîte à gants. Les dosages des éléments C, H et N ont été assurés par le service central de microanalyse du C. N. R. S. Ces analyses ont conduit à des résultats dont l'écart avec les valeurs théoriques n'excède pas 1 %. Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire effectués sur ces produits sont d'autre part en bon accord avec les données de la littérature [9].

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) C. Pascal-Blandy et D. Gervais, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1216.
(2) D. Gervais et R. Choukroun, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1078.
(3) D. Gervais et R. Choukroun, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1769.
(4) R. Choukroun, C. Pascal-Blandy et D. Gervais, *J. Chim. Phys.*, 5, 1972, p. 883.
(5) R. Serber, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 489.
(6) J. N. Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford, 1931, p. 275.
(7) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1339.
(8) B. Briat, J.-C. Rivoal et R. H. Petit, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 463.
(9) D. C. Bradley et M. H. Gitlitz, *J. Chem. Soc.*, (A), 1960, p. 980.
(10) D. C. Bradley et I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3857.

Laboratoire
de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Modification des limites de flammes froides par addition d'inerte.* Note (*) de MM. **Roger Vandamme** et **Roger I. Ben-Aïm**, présentée par M. Paul Laffitte.

En utilisant une relation entre la pression critique d'explosion et les propriétés thermiques du mélange, il est possible de prévoir l'existence éventuelle d'un minimum et ensuite d'évaluer la valeur de la concentration en inerte correspondant à ce minimum de la pression critique.

Gros et Ben-Aïm [1] ont étudié l'influence des gaz inertes sur la limite de flamme froide. A un mélange pentane-oxygène déterminé, ils ont ajouté des quantités croissantes de divers gaz inertes.

Ils ont montré que :

— le gaz inerte influe sur les pressions critiques de flamme froide principalement par sa conductibilité thermique λ;

— l'absorption de chaleur pour l'échauffement du mélange constitue un effet secondaire et n'intervient notablement que pour les fortes concentrations d'inerte.

A température initiale constante, ils parviennent à l'expression

(1) $$P^0 = \frac{K\lambda}{1 - aC},$$

P^0, est la pression partielle critique du mélange réactionnel (pentane + oxygène);

K et a, sont des termes qui dépendent de la température; aC est petit devant 1 lorsqu'il y a peu d'inerte;

λ, est la conductivité thermique du mélange total;

C, est défini par

(2) $$C = n_1 C_1 + n_2 C_2 + n C_3;$$

C_1, C_2 et C_3, sont les capacités calorifiques molaires à volume constant de l'hydrocarbure, de l'oxygène et de l'inerte;

n_1, n_2 et n, sont les nombres de moles correspondants.

Nous allons étudier comment varie la pression partielle critique P^0 lorsque l'on fait varier la concentration de l'inerte.

Pour les faibles valeurs de n le produit aC est négligeable [2]; par suite, l'expression (1) se trouve pratiquement ramenée à

$$P^0 = K\lambda.$$

Il suffit donc de connaître les variations de la conductivité thermique avec n pour obtenir immédiatement les variations de la pression partielle critique.

Si $\bar{\lambda}$ est la conductivité thermique du mélange réactionnel et λ_3 celle du gaz inerte, nous admettrons que la conductivité thermique λ obéit à la loi des mélanges

$$(3) \qquad \lambda = \frac{(n_1 + n_2)\bar{\lambda} + n\,\lambda_3}{n_1 + n_2 + n}.$$

C'est une approximation assez grossière mais qui permet des calculs simples.

Deux cas sont à distinguer :

1° $\lambda_3 > \bar{\lambda}$. — Pour toutes les valeurs de n, λ est compris entre $\bar{\lambda}$ et λ_3 et croît régulièrement.

Dans la relation (1) le numérateur croît avec n et le dénominateur décroît. Donc P^0 croît avec n : la pression partielle critique du mélange réactionnel augmente donc constamment avec l'addition d'inerte [cas de l'hélium ([1])].

2° $\lambda_3 < \bar{\lambda}$. — λ est compris entre λ_3 et $\bar{\lambda}$.

Dans la relation (1) le numérateur et le dénominateur décroissent avec n. Or, pour les faibles valeurs de n, P^0 est proportionnel à λ, donc est une fonction décroissante de n. Lorsque n est très grand, λ est borné à λ_3 et le dénominateur à 0, donc P^0 est une fonction croissante de n.

En conséquence, on constate, avec des ajouts successifs d'inerte, d'abord une décroissance de la pression partielle critique, puis une croissance. P^0 passe donc par un minimum.

Calculons la valeur de n correspondant à ce minimum. Affectons de l'indice m les valeurs que prennent les paramètres dans ce cas.

La pression est minimale lorsque la dérivée par rapport à n s'annule, donc lorsque

$$(4) \qquad (\mathrm{I} - a\,\mathrm{C}_m)\left[\frac{d\lambda}{dn}\right]_m + \lambda_m\,a\left[\frac{d\mathrm{C}}{dn}\right]_m = 0$$

$d\lambda/dn$ s'obtient en dérivant l'expression (3),

$$\frac{d\lambda}{dn} = \frac{(n_1 + n_2)(\lambda_3 - \bar{\lambda})}{(n_1 + n_2 + n)^2},$$

$[d\mathrm{C}/dn]$ s'obtient en dérivant l'expression (2),

$$\left[\frac{d\mathrm{C}}{dn}\right]_m = \mathrm{C}_3.$$

La relation (4) s'écrit donc :

$$(\mathrm{I} - a\,\mathrm{C}_m)(n_1 + n_2)(\lambda_3 - \bar{\lambda}) + \lambda_m\,a\,\mathrm{C}_3\,x_2 = 0,$$

en posant

$$x = n_1 + n_2 + n_m.$$

D'où

(5) $$x = \left[\frac{(1 - a\,C_m)\,(n_1 + n_2)\,(\bar{\lambda} - \lambda_3)}{\lambda_m\, a\, C_3} \right]^{1/2}.$$

Or, nous ne connaissons ni λ_m ni C_m. Cependant, nous savons que

$$\lambda_m > \lambda_3 \qquad \text{et} \qquad I - a\,C_m < I.$$

Dans l'expression (5), remplaçons $(I - a\,C_m)$ par I; le numérateur est majoré. Remplaçons λ_m par λ_3, le dénominateur est minoré. La fraction est donc majorée et la valeur de x lui sera inférieure. D'où

$$x < \left[\frac{(n_1 + n_2)\,(\bar{\lambda} - \lambda_3)}{\lambda_3\, a\, C_3} \right]^{1/2}.$$

D'autre part, si P_0^0 est la pression critique du mélange en l'absence d'inerte,

$$P_0^0 > P_m^0,$$

or

$$P_0^0 = K\,\bar{\lambda} \quad \text{car } a\,C \text{ est alors négligeable.}$$

D'autre part

$$P_m^0 = \frac{K\,\lambda_m}{(I - a\,C_m)},$$

donc

$$\bar{\lambda} > \frac{\lambda_m}{I - a\,C_m}.$$

En portant dans (5) :

$$x > \left[\frac{(n_1 + n_2)\,(\bar{\lambda} - \lambda_3)}{\bar{\lambda}\, a\, C_3} \right]^{1/2}.$$

Par suite

(6) $$\left[\frac{(n_1 + n_2)\,(\bar{\lambda} - \lambda_3)}{\bar{\lambda}\, a\, C_3} \right]^{1/2} < x < \left[\frac{(n_1 + n_2)\,(\bar{\lambda} - \lambda_3)}{\lambda_3\, a\, C_3} \right]^{1/2}.$$

Nous avons donc encadré les valeurs de x correspondant au minimum de la pression critique P^0. Pour un mélange réactionnel donné, n_1 et n_2 sont connus. La valeur de x détermine n_m et donc le pourcentage d'inerte n_m/x. Les deux valeurs encadrant x étant assez proches, le pourcentage d'inerte correspondant à la valeur minimale de P^0 est donc correctement déterminé.

Applications. — Les données suivantes sont tirées de [1] :

1. *Mélange pentane-oxygène-argon* $1 - 2 - n$:

$$\begin{aligned} n_1 &= 1, \\ n_2 &= 2, \\ T &= 600\ \text{K}, \\ a &= 9.10^{-4}, \\ \lambda_3 &= 69{,}9\ \text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}, \\ C_3 &= 3\ \ \text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}. \end{aligned}$$

On obtient

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_1 + 2\,\lambda_2}{3} = 122{,}2\ \text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1};$$

donc

$$20{,}5 < x < 26,$$
$$17{,}5 < n_m < 23$$

et

$$85{,}5\ \% < \frac{n_m}{x} < 88{,}5\ \%.$$

Dans [1] ce minimum est obtenu pour un pourcentage d'inerte égal à 87,5 %.

2. *Mélange pentane-oxygène-azote* (1 — 2 — *n*). — A 600 K,

$$\lambda_3 = 105{,}9\ \text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1},$$
$$C_3 = 6{,}2\ \text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$

on obtient

$$6 < x < 6{,}2,$$
$$3 < n_m < 3{,}2,$$
$$50\ \% < \frac{n_m}{x} < 51{,}5\ \%.$$

Dans [1], ce minimum est obtenu pour un pourcentage d'inerte voisin de 50 %.

La concordance entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux est donc remarquablement bonne.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) M. Gros et R. Ben Aïm, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1957.
(2) M. Gros, *Thèse*, Paris, 1967.

Laboratoire de Chimie Physique Organique,
Parc Valrose,
06000 *Nice*
et
Laboratoire de Chimie Générale,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des transferts électroniques d'une couche mince en contact avec un électrolyte solide.* Note (*) de MM. **Jean Hladik** et **Julien Jaume**, présentée par M. Georges Champetier.

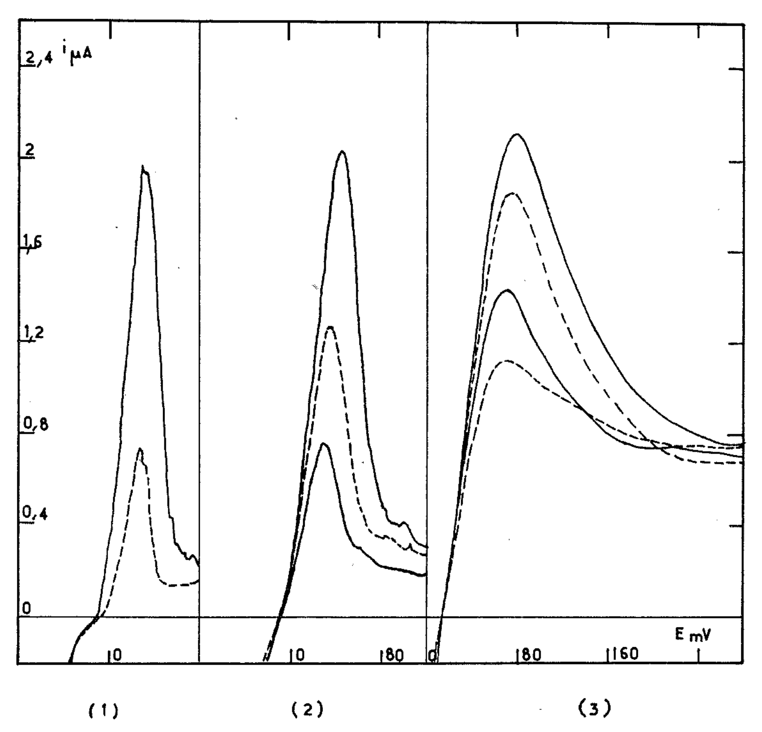
L'oxydation anodique de minces couches d'argent, en contact avec un électrolyte solide formé d'un mélange de nitrates alcalins et d'argent, a été étudiée par la méthode chronoampérométrique. Les pics d'oxydation présentent une meilleure définition lorsqu'on utilise une vitesse de balayage des potentiels suffisamment lente. L'expression théorique des courbes électroanalytiques a été étudiée dans le cas d'un modèle linéaire.

De nombreux processus d'échanges électroniques ont été étudiés aux interfaces électrodes/électrolytes solides; une vue d'ensemble de ces travaux a été publiée récemment ([1]). Les dépôts en couche mince sur des électrodes solides ont fait l'objet de nombreuses études électroanalytiques, principalement en milieu électrolytique liquide [([2]), ([3]), ([4])]. D'autre part, les courbes théoriques d'oxydation ou de réduction électrolytique des couches minces ont été calculées à partir de diverses hypothèses comportant des approximations qui ne sont pas toujours justifiées par les expériences tant en milieu liquide que solide.

On a procédé à une étude expérimentale de l'oxydation de couches minces d'argent en contact avec un électrolyte solide en traçant les courbes chronoampérométriques d'oxydation selon une technique qui a été décrite précédemment [([1]), ([5]), ([6])]. L'électrolyte solide de base est un mélange $LiNO_3$ (27 %)-KNO_3 (18 %)-$NaNO_3$ (55 %); les pourcentages molaires indiqués correspondent à la composition de l'eutectique. De faibles quantités de nitrate d'argent sont ajoutées à l'électrolyte de base par fusion du mélange. Une hydratation par diffusion dans l'électrolyte solide ainsi constitué assure une conductibilité suffisante à partir de 0,5 % d'eau en poids, à la température ambiante de 25°C. Les électrodes incluses dans l'électrolyte sont en platine et l'électrode de travail est recouverte d'une mince couche d'argent par électrolyse *in situ*.

Les courbes chronoampérométriques d'oxydation (*fig.*) de ces couches ont été tracées pour diverses épaisseurs de film (de 8.10^{-4} à 2.10^{-2} μ). Les vitesses utilisées pour le balayage des potentiels sont de 10, 100 et 1000 mV/mn. Il est remarquable que l'on obtienne des pics dont la largeur à mi-hauteur est d'autant plus petite que la vitesse est lente. Ce phénomène est l'inverse de celui obtenu lors du tracé de courbes chronoampérométriques de composés dissous dans l'électrolyte; il conduit à augmenter les vitesses de balayage en vue d'obtenir une meilleure définition des pics. On devra donc, au contraire, procéder avec des vitesses relativement lentes lors de l'étude de couches minces.

L'expression théorique des courbes chronoampérométriques a été calculée précédemment dans le cas de dépôt insoluble ([2]). On considère ici le cas d'une couche mince, formée d'un produit R, dont on notera la masse par unité de surface $C_R(t)$. Pour un modèle linéaire, limité en



Courbes chronoampérométriques d'oxydation de minces couches d'argent réalisées à différentes vitesses de balayage des potentiels.
(1) 10 mV/mn; (2) 100 mV/mn; (3) 1000 mV/mn.

$x = 0$ par cette couche, on pourra représenter cette dernière par $\delta(x)\, C_R(t)$, où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac. Le problème est alors ramené à la résolution de l'équation de diffusion d'un produit O résultant de l'oxydation de la couche mince; on notera la concentration de ce produit $C_0(x, t)$. Soient les conditions aux limites suivantes :

$$(1) \qquad B(t) = C_0(0, t); \qquad A(x) = C_0(x, 0); \qquad B_1(t) = \left(\frac{\partial C_0}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

On sait que la résolution de l'équation de diffusion conduit à une relation intégrale entre ces trois données, relation qui est obtenue aisément à l'aide de la transformation de Laplace à deux variables [([7]), ([8])]. Cette relation intégrale peut être mise sous la forme particulière suivante :

$$(2) \qquad -(\pi t)^{-1/2} \star \int_0^{\infty} \psi(x, t)\, A(x)\, dx + B(t) + (\pi t)^{-1/2} \star B_1(t) = 0,$$

avec $\psi(x, t) = (4\pi t^3)^{-1/2} x e^{-x^2/4t}$; le symbole ★ indique une intégrale de convolution. La connaissance de $B_1(t)$ nous donne l'équation de la courbe chronoampérométrique à une constante numérique près. Or on peut éliminer $B(t)$ de la relation (2), d'une part, en écrivant que le flux de O en $x = 0$ est égal à la variation de masse de la couche mince, soit

$$-\frac{dC_R(t)}{dt} = D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}, \tag{3}$$

d'autre part, pour un système rapide, en écrivant la relation classique de Nernst entre les concentrations des composés à la surface de l'électrode et le potentiel E de cette dernière. Combinée avec la relation (3), l'équation de Nernst s'écrit alors :

$$B(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right]\frac{f_R}{f_0} D_0 \left[C_R(0) - \int^t B_1(u)\,du\right], \tag{4}$$

où f_R et f_0 désignent les coefficients d'activité des composés R et O; D_0 est le coefficient de diffusion de O. Reportant (4) dans la relation (2) on obtient une équation intégrale de Volterra [(9), (10)] où $B_1(t)$ est la fonction à déterminer. Une étude numérique permet une discussion sur les valeurs des coefficients d'activité compte tenu des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) J. Hladik (éd.), *Physics of Electrolytes :* t. I (*Transport processes in solid electrolytes*), t. II (*Thermodynamics and Electrode processes in solid state electrolytes*), Academic-Press, London, 1972.

(2) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1954.

(3) J. O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 4, Butterworth, London, 1966.

(4) P. Delahay, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, n° 3, Interscience Publishers, New-York, 1963.

(5) J. Hladik, *Electrochimica Acta*, 15, 1970, p. 483.

(6) J. Hladik, Y. Pointud, M. C. Bellissent et G. Morand, *Electrochimica Acta*, 15, 1970, p. 405.

(7) D. Voelker et G. Doetsch, *Die Zweidimensionale-Laplace-Transformation*, Birkhäuser, Verlag, Basel, 1950.

(8) J. Hladik, *La transformation de Laplace à plusieurs variables*, Masson et Cie, Paris, 1969.

(9) G. A. Korn et T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and engineers*, Mc Graw-Hill, New-York, 1968.

(10) W. Pogorzelski, *Integral equations and their applications*, Pergamon-Press, London, 1966.

Laboratoire de Physique des Matériaux ioniques,
Faculté des Sciences, Université de Dakar,
Dakar-Fann, Sénégal.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude électrochimique de silicates alcalins liquides. Application au calcul des chaleurs de fusion des composés définis.* Note (*) de MM. **Eni Azandegbe**, **Ibrahim Ansara** et **Jean-Louis Souquet**, présentée par M. Ivan Peychès.

Les variations d'enthalpie libre partielle de mélange des systèmes liquides Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2 sont déduites de mesures électrochimiques. Ces grandeurs, combinées aux caractéristiques des diagrammes de phases correspondants, permettent l'estimation des chaleurs de fusion des composés Na_2O-SiO_2, Na_2O-2 SiO_2 et K_2O-2 SiO_2.

Les propriétés thermodynamiques des solutions binaires liquides silice-oxyde alcalin (Na_2O ou K_2O) sont déduites de mesures de force électromotrice de piles de concentration du type

$$\text{Pt, O}_2\,(\text{P}) \mid \underbrace{\text{SiO}_2\,(1-x_1)\,\text{M}_2\text{O}_1\,(x_1)}_{\text{Solution 1}} \parallel \underbrace{\text{SiO}_2\,(1-x_2)\,\text{M}_2\text{O}\,(x_2)}_{\text{Solution 2}} \mid \text{Pt, O}_2\,(\text{P})$$

qui associent deux solutions dont la fraction molaire en oxyde alcalin, x, est différente et où P est la pression partielle de l'oxygène dans l'air [1]. La force électromotrice mesurée E_{12} est liée à la différence d'enthalpie libre partielle de l'oxyde alcalin dans les deux silicates. En effet, elle peut être considérée comme la somme de trois termes :

— une tension d'électrode e_1 à l'interphase platine/solution 1;

— une tension de jonction e_2 au contact solution 1/solution 2;

— une tension d'électrode e_3 à l'interphase solution 2/platine.

Dans les conditions expérimentales, le platine se comporte comme une électrode à oxygène [2] suivant la réaction

$$1/2\ \text{O}_{2(\text{P})} + 2\,e \rightleftharpoons \text{O}^{2-}\ (\text{solution}).$$

Par ailleurs les cations alcalins sont seuls responsables de la conduction électrique [3] et la tension de jonction e_2 s'écrit :

$$e_2 = \frac{1}{\text{F}}[\mu^{(2)}_{\text{M}^+} - \mu^{(1)}_{\text{M}^+}].$$

La force électromotrice de la chaîne est alors

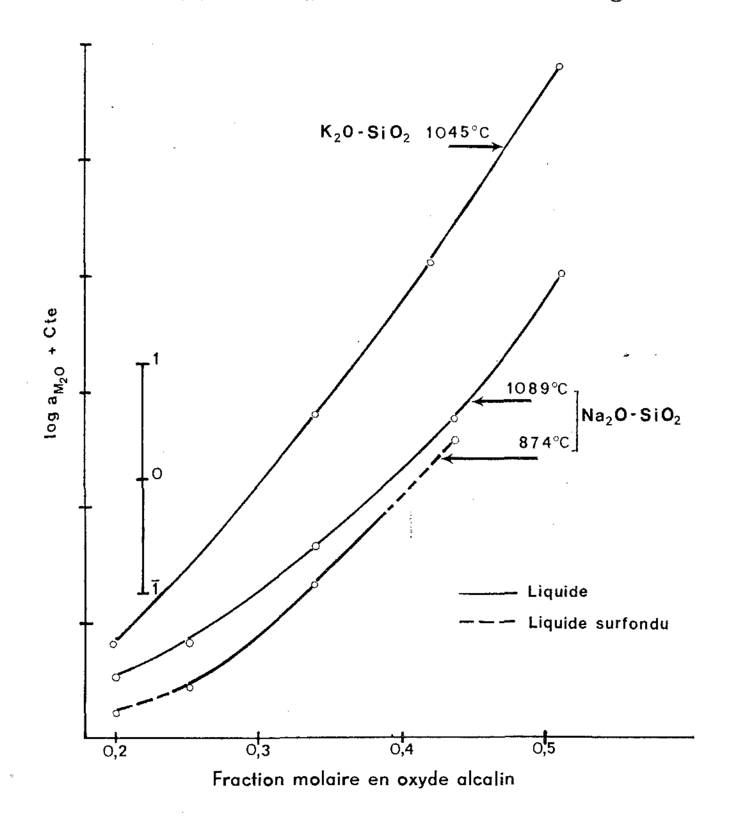
$$\text{E}_{12} = e_1 + e_2 + e_3 = \frac{1}{2\,\text{F}}[\mu^{(2)}_{\text{O}^{2-}} - \mu^{(1)}_{\text{O}^{2-}}] + \frac{1}{\text{F}}[\mu^{(2)}_{\text{M}^+} - \mu^{(1)}_{\text{M}^+}],$$

ou encore

$$(1) \qquad E_{12} = \frac{1}{2F}[\mu_{M_2O}^{(2)} - \mu_{M_2O}^{(1)}] = \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{M_2O}^{(2)}}{a_{M_2O}^{(1)}},$$

E_{12} ne dépendant que de la différence de l'enthalpie libre partielle de l'oxyde alcalin dans les deux solutions.

Les résultats relatifs aux systèmes liquides Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2 déduits de la relation (1) sont représentés sur la même figure. Les courbes



tracées aux températures de fusion des composés définis $Na_2O.SiO_2$, $Na_2O.2\,SiO_2$ et $K_2O.2\,SiO_2$ montrent l'évolution relative en phase liquide de l'activité de l'oxyde alcalin dans les systèmes considérés en fonction de la fraction molaire. Le tracé de la courbe à 874°C a été rendu possible pour des teneurs élevées en oxyde de sodium à cause de la surfusion importante de ces solutions.

Nous avons utilisé ces mesures électrochimiques à l'estimation des chaleurs latentes de fusion des composés définis $Na_2O.SiO_2$, $Na_2O.2\,SiO_2$ et $K_2O.2\,SiO_2$ qui présentent une fusion congruente. En effet, les relations thermodynamiques exprimant l'équilibre entre la solution liquide

et le composé défini, permettent de relier la chaleur latente de fusion L_f du composé défini à la variation de l'enthalpie libre partielle de l'oxyde alcalin M_2O dans le mélange liquide en fonction de sa fraction molaire $\partial \ln a_{M_2O}/\partial x$ et la courbure du liquidus $d^2 T/dx^2$, à la température de fusion T_f du composé, soit

$$L_f = -\left[\left(RT_f^2 \frac{\partial \ln a_{M_2O}}{\partial x}\right)\Big/(1 - x_s)\frac{d^2 T}{dx^2}\right]_{\substack{x=x_s \\ T=T_f}}, \tag{2}$$

x_s représente la fraction molaire en oxyde alcalin du composé défini.

Cette relation, établie par Schottky (4) est applicable à tout composé défini à fusion congruente et constitue un critère de compatibilité entre les grandeurs thermochimiques déduites de mesures relevant de techniques expérimentales différentes. Ansara (5) l'a appliquée au calcul des chaleurs latente de fusion des composés intermétalliques.

Le terme $d^2 T/dx^2$ au voisinage d'un maximum a été calculé à partir des diagrammes de phases des systèmes silice-oxyde alcalin établis avec précision par Kracek [(6), (7)]. Par ailleurs les piles de concentration que nous avons réalisées permettent de calculer la variation d'activité de l'oxyde alcalin en fonction de la composition c'est-à-dire le terme $\partial \ln a_{M_2O}/\partial x$ pour $x = x_s$ et $T = T_f$. Les valeurs calculées des chaleurs latentes de fusion sont comparées, dans le tableau ci-dessous, à celles qui sont relevées dans la littérature.

L'application de la relation (2) conduit aux valeurs des chaleurs latentes de fusion des composés définis. Nos résultats sont comparés aux valeurs relevées dans la littérature dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Composé défini $M_2O.y\,SiO_2$	T_f (K)	(a)	(b)	L_f calculée par la relation (1) (kcal.mole^{-1})	L_f déduite de mesures calorimétriques (kcal.mole^{-1})
$Na_2O.SiO_2$	1362	32,82	—37,2.10³	13,01 ± 0,3	12,5 ± 0,3 (8)
$Na_2O.2\,SiO_2$	1147	26,8	—35.10³	9,01 ± 0,3	8,5 ± 0,4 (8)
$K_2O.2\,SiO_2$	1318	37,26	—52.10³	11,14 ± 0,3	{ 9,8 ± 1,5 est. (9) 13,4 est. (10)

(a) $(\partial \ln a_{M_2O}/\partial x)_{T_f, x_s}$; (b) $(d^2 T/dx^2)_{T_f, x_s}$.

On remarque que les valeurs, dans le cas du métasilicate et du disilicate de sodium, sont en bon accord avec celles mesurées par calorimétrie. Dans le cas du disilicate de potassium la valeur calculée se situe entre deux valeurs estimées par ailleurs [(9), (10)].

Le calcul conduit à une cohérence satisfaisante entre les différentes grandeurs thermodynamiques utilisées et peut être appliqué à l'estimation

de l'une d'entre elles, en particulier aux chaleurs latentes de fusion d'autres oxydes doubles pour lesquelles les données expérimentales sont peu nombreuses.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) P. Leclerc et I. Peychès, *Colloque national du C. N. R. S.*, 1954, p. 653.

(2) J. L. Souquet, *Thèse*, Grenoble, 1968.

(3) J. M. Stevels, *Progress on the theory of physical properties of glass*, Elsevier Publishing Co. Inc., New York, 1948.

(4) W. Schottky, H. Ulich et C. Wagner, *Thermodynamik*, Springer, Berlin, 1929, p. 400.

(5) I. Ansara, F. Durand, P. Desré et E. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1395.

(6) F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1583.

(7) F. C. Kracek, N. L. Bowen et G. W. Morey, *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 1183.

(8) B. F. Naylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 466.

(9) P. Spencer, Communication privée.

(10) G. M. Matveev, N. Frenkel et M. A. Matveev, *VIIe Congrès international du Verre*, Bruxelles, 1965, Communication n° 365.

École Nationale Supérieure
d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
38400 *Saint-Martin d'Hères.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mécanismes structuraux de la déformation plastique dans un alliage à austénite métastable* [1]. Note (*) de MM. **Philippe Viatour**, **Jacques Gouzou** et **Jean-Marie Drapier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures précises de densité ont été faites sur un alliage à austénite métastable déformé par rétreint ou par compression. Les résultats de ces mesures, associés à d'autres observations, suggèrent que la déformation plastique de cet alliage met en jeu trois processus structuraux :
— génération et déplacement de dislocations;
— transformation de phase avec apparition de contraintes résiduelles dans le cas du rétreint;
— formation de microcavités.

On sait que la résistance mécanique des alliages dont la structure austénitique est métastable à la température ambiante, est accrue par une déformation plastique à froid. Dans le cas particulier de l'alliage multiphase MP 35 N (Co-35 Ni-10 Mo-20 Cr), cette amélioration est associée à une transformation martensitique *cfc* → *hc* produite par la déformation plastique. Cette transformation martensitique donne naissance principalement à des plaquettes cohérentes qui se forment sur les plans (111) de la phase *cfc*, et dont l'épaisseur se situe entre 10 et 120 nm [[2], [3]].

Tenant compte de ce que les différents mécanismes de déformation plastique ne conduisent pas aux mêmes modifications de densité, nous avons utilisé des mesures précises de densité pour obtenir des informations sur les processus de déformation de l'alliage MP 35 N.

Les échantillons destinés à ces mesures ont été usinés sous forme de cylindres, avec une tolérance aussi proche que possible de 1 μm. Les mesures de dimensions ont été faites dans un local à température constante, à l'aide d'un micromètre contrôlé avant et après chaque série de mesures. Les pesées ont été effectuées avec une précision de 0,1 mg.

L'évolution de la densité de l'alliage a été suivie sur des échantillons déformés par rétreint ou par compression. Les résultats obtenus dans ces deux séries de mesures sont résumés sur les figures 1 et 2. Les deux lois d'évolution de la densité comportent, suivant le mode de déformation choisi, deux ou trois régions linéaires où les diminutions de densité sont :

en I_r :	6,1 mg/cm³	en I_c :	0,8 mg/cm³
en II_r :	3,2 »	en II_c :	5,2 »
		en III_c :	18,6 »

pour une augmentation de 10 % de la déformation plastique par rétreint ou par compression respectivement.

Nous observons que :

— l'évolution de la densité dépend fortement du mode de déformation choisi;

— les lois de décroissance de la densité sont presque identiques en I_r et II_c, ce qui suggère qu'un seul et même mécanisme intervient dans ces deux régions.

Deux mécanismes de déformation plastique donnent lieu à une diminution de densité calculable;

— la déformation par génération et déplacement de dislocations;

— la déformation par transformation de phase.

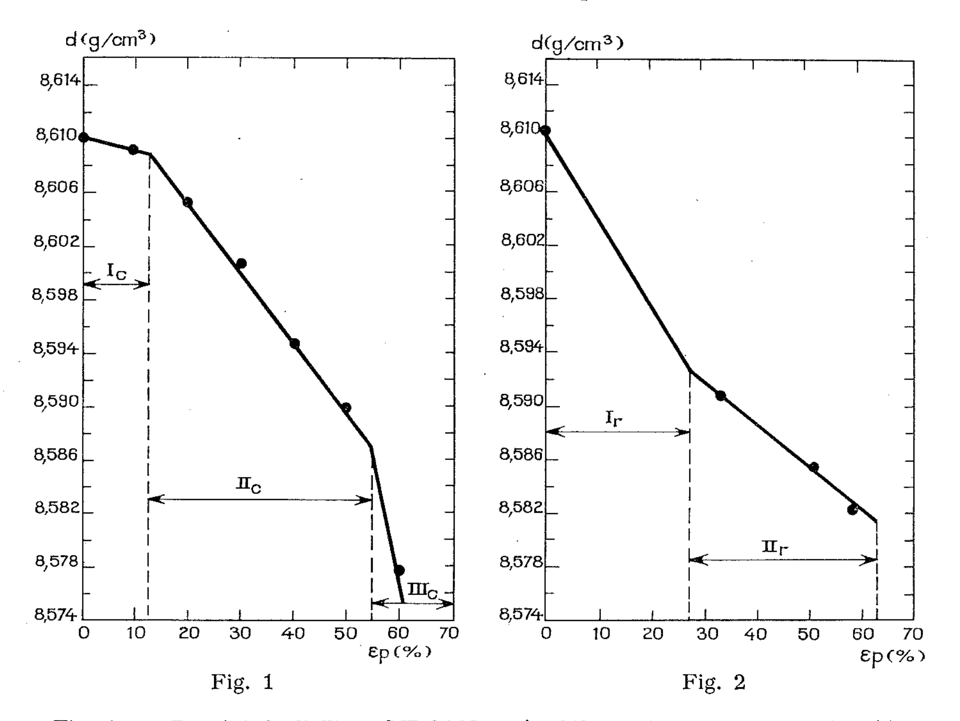


Fig. 1. — Densité de l'alliage MP 35 N après déformation par compression (*c*).
Fig. 2. — Densité de l'alliage MP 35 N après déformation par rétreint (*r*).

Diminution de densité due a une déformation par génération et déplacement de dislocations. — Dans une déformation plastique qui se ferait uniquement par génération et déplacement de dislocations, on observerait une diminution de densité de 0,2 mg/cm³ pour une déformation plastique de 10 % ([4]). En réalité, cette estimation n'est qu'une limite inférieure : on a montré ([5]) que ce mécanisme de déformation entraîne également la formation d'un certain nombre de lacunes. Cette quantité de lacunes dépend à la fois de la nature du réseau et de la composante hydrostatique des contraintes.

On a observé expérimentalement, pour une déformation plastique de 10 %, les diminutions de densité suivantes :

— 1,3 mg/cm³ dans un acier austénitique déformé par compression ([6]);

— 2,4 mg/cm³ dans le même acier déformé par traction [6];

— 5,1 mg/cm³ dans un fer Armco déformé par traction [7].

Par analogie, avec ces valeurs expérimentales, nous pouvons nous attendre à une diminution de densité voisine de 1,3 mg/cm³ pour un alliage *cfc* déformé par compression. La diminution de densité observée dans la région I_c (0,8 mg/cm³) est assez voisine de cette valeur pour qu'on puisse admettre que, dans cette région, la déformation plastique s'opère par génération et déplacement de dislocations.

Diminution de densité due a une transformation de phase. — Si la phase hexagonale formée présente un rapport c/a supérieur à 1,633 et si elle n'est pas comprimée par la phase non transformée, la transformation de phase conduit nécessairement à une diminution de densité, qui sera fonction du rapport c/a de la phase hexagonale.

L'étude en diffraction électronique de la phase hexagonale de l'alliage MP 35 N conduit à : $a = 0{,}252$ nm et $c = 0{,}418$ nm, ce qui donne : $c/a = 1{,}659$. Pour calculer la diminution de densité apportée par la transformation de phase, il faut connaître en outre le pourcentage de phase hexagonale formée par la déformation plastique. Des observations antérieures effectuées par microscopie électronique en transmission [3], on a déduit que la transformation de phase ne commence pas avant un certain seuil de déformation plastique, voisin de 18 %. Au-delà de ce seuil, la proportion de phase transformée correspond à une loi linéaire, une augmentation de 10 % de la déformation plastique entraînant un accroissement de 5 % en volume de la phase hexagonale.

En admettant $c/a = 1{,}659$ et en tenant compte de la proportion de phase transformée pendant la déformation, on arrive à la conclusion qu'une déformation plastique de 10 % au-delà du seuil conduit à une diminution de densité de 6,8 mg/cm³, c'est-à-dire une valeur très voisine de celle observée en II_c et I_r.

La comparaison des résultats expérimentaux et de ces deux estimations théoriques conduit aux conclusions suivantes :

— Dans la déformation par compression, la déformation plastique s'opère vraisemblablement par génération et déplacement de dislocations dans la région I_c, et par transformation de phase dans la région II_c. La région III_c se caractérise par une décroissance de densité trois fois plus rapide; nous pensons que cette chute de densité est due à la formation de microcavités.

— Dans la déformation par rétreint, on peut admettre que la déformation plastique s'opère principalement par transformation de phase dans la région I_r, c'est-à-dire jusqu'à une déformation voisine de 30 %. La diminution de densité est nettement moins rapide dans la région II_r, alors que le rapport c/a tend à augmenter avec le taux de déformation

dans d'autres alliages de même type ([2]). Il faut conclure que le mécanisme de déformation se modifie en II_r. On sait, en effet, que la transformation de phase se poursuit [([2]), ([3])] et il est vraisemblable que la formation de la phase hexagonale est entravée par les plaquettes apparues antérieurement : les plaquettes qui se forment au-delà de 30 % sont probablement fortement comprimées, ce qui explique une diminution de densité plus lente.

(*) Séance du 5 mars 1973.

([1]) Recherches exécutées sous les auspices du Centre d'Information du Cobalt (C. I. C.) et de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I. R. S. I. A.).

([2]) A. H. Graham et J. L. Youngblood, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 423.

([3]) J. M. Drapier, P. Viatour, D. Coutsouradis et L. Habraken, *Cobalt*, 49, 1970, p. 171.

([4]) H. Stehle et A. Seeger, *Z. Physik*, 146, 1956, p. 217.

([5]) J. Gouzou, *C. N. R. M. Met. Rep.*, 7, 1966, p. 41.

([6]) F. Garofalo et H. A. Wriedt, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1007.

([7]) A. Loyer et J. M. Dorlot, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 2, 1970, p. 91.

Centre de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val Benoit,
B-4000 *Liège,*
Belgique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la création et l'élimination des défauts ponctuels dans le zirconium irradié à* 24 K. Note (*) de M. **Pierre Vialaret**, Mme **Francine Moreau**, M. **André Bessis** et Mme **Colette Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le zirconium irradié par les neutrons, la présence d'oxygène accroît la vitesse d'endommagement. L'étude du recuit des défauts créés montre l'existence de cinq domaines de restauration entre 24 et 350 K. On propose un modèle rendant compte des phénomènes observés.

Une étude précédente sur la production et l'élimination des défauts ponctuels dans le zirconium déformé à basse température ([1]) et celles effectuées après irradiation aux électrons [([2]), ([3]), ([4])] nous ont conduits à étudier ces phénomènes par irradiation aux neutrons. De plus, nous avons déterminé l'influence de l'oxygène en solution solide d'insertion dans le réseau du métal.

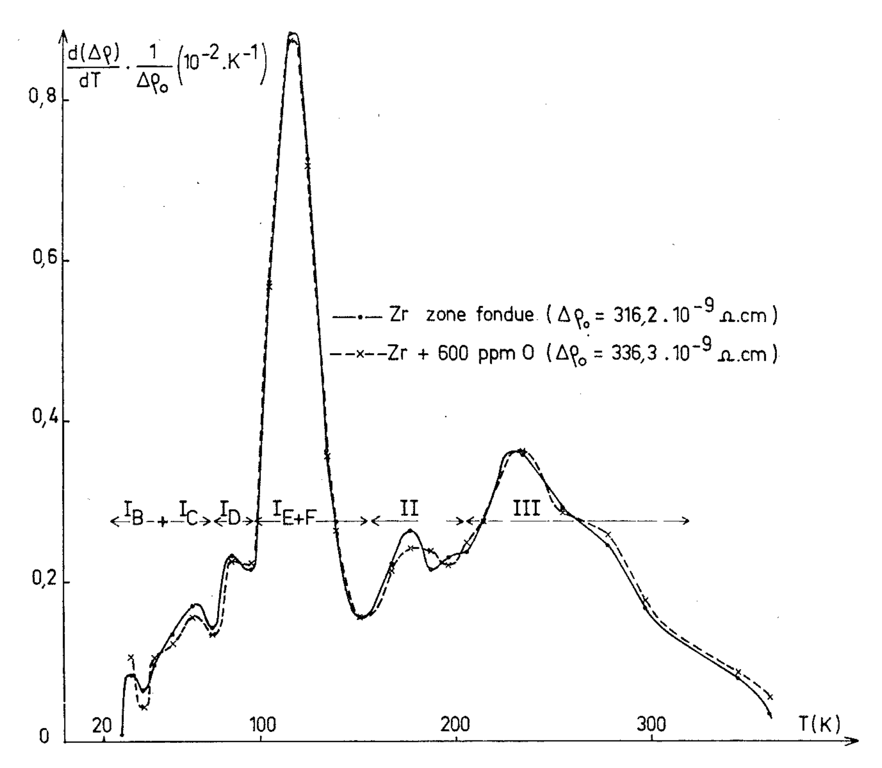
Notre étude a été effectuée par mesure de la résistivité électrique sur cinq types de matériaux (tableau I) : un zirconium élaboré par la méthode de Van Arkel, un zirconium préparé par fusion de zone et des alliages synthétiques zirconium-oxygène à base de zirconium de zone fondue ([5]). Les échantillons filiformes de 0,5 mm de diamètre ont été recuits sous ultra-vide à 650°C, avant les irradiations. Celles-ci ont été effectuées à la température de l'hydrogène liquide, dans la boucle du C. N. R. S. implantée dans le réacteur « Triton » du C. E. N. de Fontenay-aux-Roses, à des flux intégrés variant de 1.10^{16} à $8,8.10^{17}$ neutrons/cm^2 ($E \geq 1$ MeV), ce qui correspond à des temps d'irradiation compris entre 54 mn et 90 h. L'évolution des échantillons pendant l'irradiation et au cours des recuits ultérieurs a été suivie par mesure de la résistivité électrique à 21 K.

Tableau I

Excès de résistivité $\Delta\rho_0$ *produit par irradiation à un flux intégré de* $8,8.10^{17}$ neutrons/cm^2 *(valeurs corrigées de l'effet des hétérogénéités de flux).* ρ_0 est la résistivité initiale mesurée à 21 K.

	Matériau				
	Zirconium Van Arkel	Zirconium zone fondue	Alliages synthétiques		
Teneur en oxygène (10^{-6} atomes)	30	20	150	400	600
Impuretés métalliques sauf Hf (10^{-6} atomes)	143	<2	<2	<2	<2
ρ_0 (10^{-9} Ω.cm)	189,5	187,1	247,4	517,8	827,9
$\Delta\rho_0$ (10^{-9} Ω.cm)	2570	2574	–	2647	2670

La vitesse d'augmentation de la résistivité électrique due aux défauts d'irradiation (vitesse d'endommagement) a été déterminée en fonction de l'excès de résistivité créé. Elle met en évidence deux processus différents : au début de l'irradiation la vitesse est grande et décroît très rapidement avec la concentration en défauts; après cette phase initiale, la vitesse, devenue faible, décroît linéairement. La présence d'oxygène accroît de



Restauration de la résistivité électrique d'échantillons de zirconium irradiés à la dose de $8,8.10^{16}$ neutrons/cm² (E $\geq$ 1 MeV). Courbes dérivées normalisées. Recuits isochrones à la vitesse moyenne de montée en température de 72 K/h.

façon notable la vitesse d'endommagement; les impuretés métalliques ont, au contraire, une influence très faible. On observe le même effet sur l'excès total de résistivité mesuré après irradiation (tableau I).

Nous avons suivi, par mesure de la résistivité électrique à 21 K, la guérison des défauts d'irradiation, en soumettant les échantillons à des recuits isochrones successifs depuis 24 K jusqu'à 570 K. La figure présente les courbes dérivées normalisées $(d\,\Delta\rho/d\mathrm{T})\,(1/\Delta\rho_0) = f(\mathrm{T})$ ($\Delta\rho$, excès de résistivité après un recuit à la température T; $\Delta\rho_0$, excès mesuré après irradiation) obtenues sur un échantillon de zirconium de zone fondue et sur un alliage synthétique contenant 600.10^{-6} atomes d'oxygène, irradiés

à la dose de $8{,}8.10^{16}$ neutrons/cm². On observe sur ces courbes cinq pics au-dessous de 350 K. La notation utilisée est celle des stades de restauration apparaissant dans les mêmes intervalles de température, après irradiation aux électrons [3]. Le tableau II précise pour chaque stade le domaine de température où il apparaît, la température du maximum du pic et le pourcentage de résistivité éliminé dans chacun d'eux. L'influence de l'oxygène sur le spectre de restauration est faible : il n'apparaît pas de pics nouveaux; l'amplitude relative des stades I C, I D et I (E + F) semble diminuer légèrement lorsque la concentration en oxygène croît; cependant, leur position en température n'est pas modifiée. Les stades II et III sont plus difficilement résolus dans les échantillons riches en oxygène.

TABLEAU II

Caractéristiques des stades de restauration dans le zirconium irradié aux

Neutrons (*)				Électrons [(3), (4)]			
Stade	Domaine (K)	T_{max} (K)	(%)	Stade	Domaine (K)	T_{max} (K)	(%)
I A..........	(**)	–	–	I A.....	10–25	15	5
				I B.....	25–48	35	4
I B + I C.....	24–76	65	5,5				
				I C.....	48–68	56	4,5
I D..........	76–96	85	4,5	I D.....	68–92	82	12,5
				I E.....	92–118	103	31,5
I (E + F).....	96–151	116	28				
				I F.....	118–150	133	18
II...........	151–196	176	10,5	II......	–	–	–
III..........	196–360	235	31	III.....	250–320	280	24,5
	> 360		20,5				

(*) Présente étude (dose d'irradiation : $8{,}8.10^{16}$ neutrons/cm²)
(**) La température d'irradiation ne permet pas d'étudier ce domaine.

Les essais effectués à différentes doses d'irradiation montrent que l'amplitude du stade I augmente avec la dose sans qu'il soit déplacé dans l'échelle des températures. Le stade III croît également et se sépare moins du stade II.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus après irradiation aux électrons [(2), (3), (4)] nous permet de proposer le modèle suivant pour la restauration du zirconium irradié par les neutrons. Nous considérons que les stades I B + I C et I D peuvent être dus à l'élimination des paires proches : autointerstitiel-lacune. Ces stades sont en effet généralement peu importants dans les métaux irradiés aux neutrons rapides, du fait de la grande énergie communiquée aux atomes déplacés. Dans le zirconium irradié aux électrons, Neely [3] a suggéré que le stade I F était dû à la migration d'interstitiels libres. Après irradiation aux neutrons,

nous trouvons dans les domaines de températures I E et I F un seul stade I (E + F), qui peut être attribué à ce même mécanisme. Aux températures supérieures à 150 K, nous avons mis en évidence un stade II dont l'existence ne paraît pas liée à la présence d'impuretés et qui n'a pas été observé dans le zirconium pur irradié aux électrons ([3]). L'apparition d'un stade II dans d'autres métaux irradiés par les neutrons ou irradiés à de très fortes doses aux électrons ([6]) a été attribuée à la disparition de petits agrégats d'interstitiels; nous pouvons envisager une interprétation analogue pour le zirconium. En l'absence de données suffisantes l'interprétation du stade III, qui présente une structure complexe, paraît prématurée. Une étude par microscopie électronique est actuellement en cours pour préciser les phénomènes mis en jeu.

En conclusion, nous avons déterminé le spectre de restauration du zirconium pur irradié par les neutrons. L'oxygène augmente la vitesse d'endommagement mais modifie très peu les phénomènes de restauration. Il semble donc que cet élément étranger, en solution solide d'insertion, ait une faible action sur les défauts ponctuels créés par l'irradiation.

(*) Séance du 19 mars 1973.

([1]) P. Vialaret et C. Dimitrov, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 136.
([2]) H. H. Neely, *Canad. J. Phys.*, 46, 1968, p. 321.
([3]) H. H. Neely, *Radiation Effects*, 3, 1970, p. 189.
([4]) M. Biget, F. Maury, P. Vajda, A. Lucasson et P. Lucasson, *Radiation Effects*, 7, 1971, p. 223.
([5]) Matériaux fournis par M. J. P. Langeron du C. E. C. M.
([6]) W. Schilling, G. Burger, K. Isebeck et H. Wenzl, dans *Vacancies and interstitials in metals*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969, p. 255.

Centre d'Études
de Chimie Métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les systèmes de glissement d'un alliage fer-aluminium à* 40 at. % *d'aluminium, ordonné de structure* L 2_0. Note (*) de MM. **Maurice Paliard**, **Jean Rieu** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude systématique des systèmes de glissement dans des monocristaux d'un alliage fer-aluminium à 40 at. % d'aluminium (Fe-Al 40) a été effectuée sur une machine d'essais de cisaillement. Lorsqu'une cision est appliquée, sans contrainte normale, aux principaux systèmes cristallographiques, on observe un glissement suivant deux d'entre eux $\{011\}\langle 111\rangle$, $\{001\}\langle 001\rangle$.

Les systèmes de glissement des alliages ordonnés [(1) à (4)] ont généralement été déterminés par des essais de traction ou de compression au cours desquels il n'est pas possible de faire varier la cission indépendamment de la contrainte normale au plan de glissement. Une machine

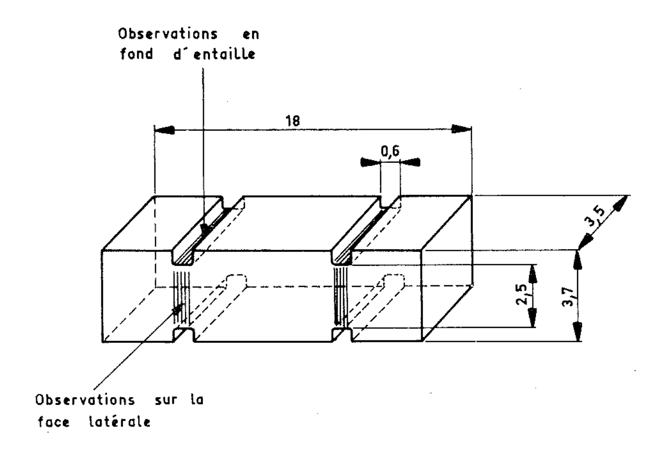


Fig. 1. — Éprouvette de cisaillement.

d'essais de cisaillement mise au point au laboratoire permet d'appliquer à un plan une cision et une contrainte normale indépendante de cette cision (5). Dans un premier temps, nous l'avons utilisée sans appliquer de contrainte normale pour étudier les systèmes de glissement possibles dans un alliage fer-aluminium à 40 at. % d'aluminium (Fe-Al 40). Celui-ci présente une structure ordonnée de type L 2_0 à la température ambiante.

Des éprouvettes monocristallines (*fig.* 1) sont cisaillées après avoir subi un traitement de référence de 12 h à 1200°C suivi d'un refroidissement

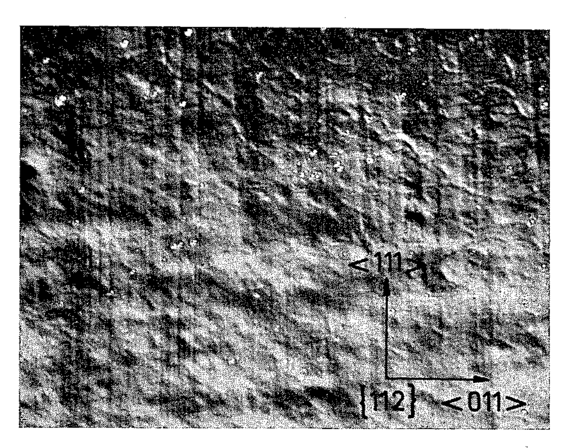


Fig. 2. — Lignes de glissement sur la face latérale d'une éprouvette cisaillée suivant le système $\{011\}\langle 111\rangle$ ($G \times 380$).

lent. Une cision sans contrainte normale au plan sollicité a été appliquée aux systèmes cristallographiques suivants :

Plans	Axes
$\{001\}$, $\{011\}$	$\langle 001\rangle$
$\{001\}$, $\{011\}$	$\langle 011\rangle$
$\{011\}$, $\{112\}$ (*)	$\langle 111\rangle$

(*) Dans le sens du maclage et dans le sens opposé.

Pour déterminer les plans de glissement, on a observé les traces de ces plans en fond d'entaille et sur la face latérale de l'éprouvette. Les valeurs de la cision critique ont été déterminées soit par cyclage avec des charges croissantes, jusqu'à l'apparition d'une déformation permanente dans le cas des systèmes $\{011\}\langle 111\rangle$ et $\{001\}\langle 001\rangle$, soit par observation de la limite d'élasticité apparente sur la courbe de déformation en fonction de la cision, dans les autres cas.

Parmi les différents systèmes sollicités, deux se sont révélés être effectivement des systèmes de glissement.

— Le premier est le système $\{011\}\langle 111\rangle$ pour lequel la cision critique est de $\tau_c = 14 \pm 2$ hbar; c'est la plus faible de toutes celles que l'on ait mesurées pour les différents systèmes étudiés. De très fines lignes de glissement suivant des traces de plans $\{011\}$ sont visibles au fond des entailles et sur la face latérale, dans la zone cisaillée. Sur cette dernière les lignes ont peu de relief, ce qui correspond bien à un glissement suivant la direction $\langle 111\rangle$ (*fig.* 2).

— Le second est le système { 001 } ⟨ 001 ⟩ pour lequel la cision critique est assez élevée, $\tau_c = 25 \pm 2$ hbar. On observe également de très fines lignes de glissement au fond des entailles (*fig.* 3) et sur la face latérale dans la zone cisaillée (*fig.* 4). Comme dans le cas précédent, le peu de

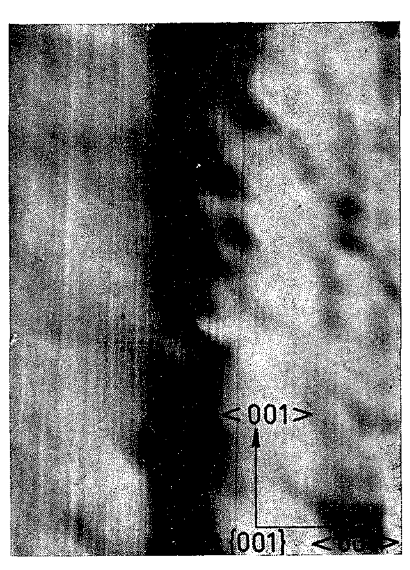


Fig. 3. — Lignes de glissement en fond d'entaille sur une éprouvette cisaillée suivant le système { 001 } ⟨ 001 ⟩ (G × 600).

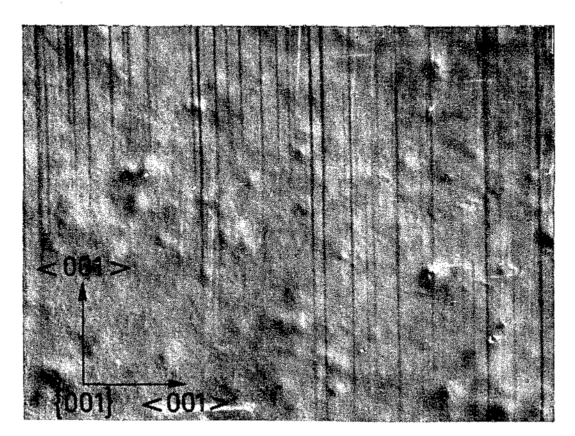


Fig. 4. — Lignes de glissement sur la face latérale d'une éprouvette cisaillée suivant le système { 001 } ⟨ 001 ⟩ (G × 380).

relief des traces observées sur la face latérale indique un glissement suivant la direction ⟨ 100 ⟩.

Dans tous les autres cas, on observe des traces de plans de glissement qui peuvent s'expliquer par des glissements de type { 011 } ⟨ 111 ⟩. Cependant, lors de certains essais, on a pu observer en des points de l'éprouvette

où la répartition des contraintes est complexe, des lignes de glissement correspondant au système {112} ⟨111⟩. Dans des conditions de contraintes normales particulières ce système pourrait être un système de glissement.

En conclusion, l'alliage fer-aluminium à 40 at. % d'aluminium, ordonné de type L 2_0 possède, à la température ambiante, deux systèmes de glissement actifs sous l'action d'une cision, sans contrainte normale au plan sollicité. Le premier de ces systèmes, {011} ⟨111⟩, avait été observé dans les alliages ordonnés Cu-Zn (β) ([1]) et Fe-Co ([2]). Le second de ces systèmes, {001} ⟨001⟩, est celui que l'on observe dans les alliages ordonnés Ni-Al ([3]), Mg-Tl, Au-Zn et Au-Cd ([4]). Le système {112} ⟨111⟩ ne serait actif que dans des conditions de cision et de contrainte normale que nous sommes en train de préciser. Nous avons également entrepris l'étude de l'effet de la composition, de la température et des traitements thermiques sur ces phénomènes.

(*) Séance du 26 mars 1973.

([1]) W. A. Rachinger et A. H. Cottrell, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 109.
([2]) K. R. Jordan et N. S. Stoloff, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 2027.
([3]) A. Ball et R. E. Smallman, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1349.
([4]) J. B. Mitchell, Osama Abo-el-Fotoh et J. E. Dorn, *Metal. Trans.*, 2, 1971, p. 3265.
([5]) J. M. Duranseaud, *Thèse*, Paris, 1970.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 *bis, Cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes dinucléaires d^8 des métaux de transition : nouvelle voie de synthèse des dérivés* $[Rh^{I}Cl(CO)PZ_3]_2$. Note (*) de MM. **André Maisonnat**, **Philippe Kalck** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

La présente Note décrit une méthode générale de synthèse des complexes dinucléaires du rhodium (I) $[RhCl(CO)PZ_3]_2$ à partir du dérivé $[RhCl(CO)(C_2H_4)]_2$. L'interprétation des données infrarouge et de RMN conduit à poser le problème de l'environnement plan carré ou tétraédrique des deux atomes de rhodium.

Les composés organométalliques du rhodium (I) sont connus pour leur activité en catalyse homogène [(1), (2), (3)], leur capacité d'activation des petites molécules, la facilité avec laquelle ils se prêtent aux additions oxydantes [(4), (5)] (avec passage formel d'un état d^8 à un état d^6). D'autre part, l'addition d'une phosphine PR_3 au di-μ-chloro-tétracarbonyle dirhodium (I) (Y_0) conduit au système [(6), (7), (8)] en équilibre des espèces mononucléaires $RhCl(CO)_{3-n}(PR_3)_n$ (appelées X_n) et dinucléaires $Rh_2Cl_2(CO)_{4-n}(PR_3)_n$ (appelées Y_n). Parmi ces dernières, les complexes Y_2 [(6) à (12)] se prêtent, avec une facilité remarquable, à des réactions d'addition oxydante [(8), (12)] de molécules AB pour donner $[Rh^{III}Cl(A)(B)(CO)PR_3]_2$ et il n'est pas exclu que l'utilisation de complexes à deux centres métalliques actifs se traduise en catalyse homogène par des possibilités nouvelles (13).

Dans ces conditions, afin de développer un programme d'étude de la réactivité des complexes Y_2, nous avons choisi de les préparer à partir

Tableau I

PZ_3		$P(OCH_3)_3$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$P(CH_3)_2C_6H_5$	$P(C_2H_5)_3$
θ_f (°C)		63	154	84	71
Masse molaire ([a])	calculée	581	659	609	569
	trouvée	573	631	610	589
Analyse pondérale :					
% calculé	C	16,54	25,51	35,49	29,55
	H	3,13	5,50	3,65	5,31
	P	10,66	9,39	10,17	10,88
	Cl	12,20	10,75	11,64	12,46
	N	–	12,75	–	–
% trouvé	C	16,89	24,97	34,77	29,41
	H	3,09	5,71	3,81	5,34
	P	11,12	9,72	10,35	11,25
	Cl	12,07	10,93	11,62	12,57
	N	–	12,66	–	–

([a]) Déterminée dans le benzène à l'aide d'un osmomètre « Mechrolab » 301 A.

du di-μ-chloro-diéthylènedicarbonyledirhodium [14]. Dans ce composé, en solution dans le toluène nous avons pu substituer, dès la température ordinaire, les deux groupements éthyléniques par des ligands phosphorés. Les complexes Y_2, $[RhCl\,(CO)\,PZ_3]_2$ sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 80 % à condition de respecter rigoureusement le rapport molaire $PZ_3/Rh = 1$. Nous avons utilisé des ligands de basicités différentes

TABLEAU II

Caractéristiques des dérivés $[RhCl\,(CO)\,PZ_3]_2$

PZ_3	ν (CO) ([a]) (cm^{-1})	δ (CH_3) ([b])	J_{PH} ([b])	J_{Rh-H} ([b])
$P\,(OCH_3)_3$	2 012	—3,81 *d*	12,7	–
$P\,[N\,(CH_3)_2]_3$	1 978	—2,74 *d*	10,2	–
$P\,(CH_3)_2C_6H_5$	1 981	—1,77 *dd*	10,6	1,7
$P\,(C_2H_5)_3$	1 975	Massif de 2e ordre	–	–

([a]) Mesurées en solution dans l'hexadécane sous 1 mm d'épaisseur. L'étalonnage est réalisé par comparaison au spectre de la vapeur d'eau.

([b]) Déplacement chimique exprimé en parties par million, mesuré en solution dans le dichlorométhane par rapport au TMS en référence interne. Les constantes de couplage sont exprimées en hertz. La multiplicité des signaux est indiquée par *d* : doublet, *dd* : doublet dédoublé (couplage Rh-H).

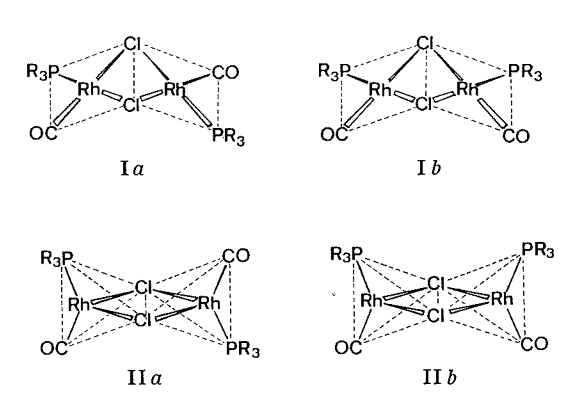
et préparé, en particulier, les complexes pour lesquels $PZ_3 = P\,(OCH_3)_3$, $P\,[N\,(CH_3)_2]_3$, $P\,(CH_3)_2C_6H_5$, $P\,(C_2H_5)_3$. Tous les produits préparés ont pu être obtenus à l'état cristallisé et ont été caractérisés par leur analyse pondérale, leur masse molaire ainsi que par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

L'inconvénient majeur de la méthode directe de synthèse des Y_2 par substitution [([6]), ([7]), ([8])] du rhodium carbonyle Y_0, à savoir la formation des espèces X_1, Y_1, X_2, Y_2 en équilibre se trouve éliminé par notre méthode de substitution de groupements éthyléniques.

Si les analyses pondérales et les masses molaires rendent compte sans ambiguïté de la structure dinucléaire de ces composés, les études de spectroscopie infrarouge et de RMN permettent seulement d'affirmer que chaque atome métallique est porteur d'un groupement carbonyle et d'un groupement phosphoré. En effet, pour une structure $(CO)_2RhCl_2Rh\,(PZ_3)_2$ nous devrions observer, en infrarouge, deux bandes d'extension CO d'intensités voisines pour le motif $Rh\,(CO)_2$ de symétrie locale C_{2v} et, en RMN, un spectre protonique du second ordre pour les groupements méthyle du motif $Rh\,(PZ_3)_2$, témoignant d'un couplage geminal phosphore-phosphore important [15]. Les données du tableau II montrent qu'il n'en est rien et

conduisent donc à n'envisager que les structures I *a*, I *b*, II *a* et II *b* ci-dessous.

On sait que les composés [RhCl (CO)$_2$]$_2$ ([16]) et [RhCl (C$_2$H$_4$)$_2$]$_2$ ([17]) qui par mélange forment le di-μ-chloro-diéthylènedicarbonyledirhodium ont une structure de double plan carré présentant un angle dièdre α [α = 124° dans le premier cas ([16])]. Si pour les complexes Y$_2$ étudiés nous



admettons cette même structure, avec éventuellement un angle dièdre α différent, la présence d'une seule fréquence visible en infrarouge s'accorde davantage avec la structure de l'isomère I *a* qu'avec celle de l'isomère I *b* ([18]). En effet, l'intensité de la vibration entièrement symétrique doit être très faible dans le premier cas, voire même s'annuler pour α = 0 lorsqu'apparaît un centre de symétrie.

Toutefois, il est également possible que, suivant la nature des ligands, se trouve stabilisé un environnement tétraédrique des atomes de rhodium (I) qui conduirait aux isomères II *a* et II *b* ([18]). L'isomère II *a* qui possède un centre de symétrie doit présenter une seule bande active en infrarouge.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1711.
(2) J. M. Davidson, *M. T. P. Int. Rev. Science, Inorg. Chem.*, Series 1, 6, p. 347.
(3) C. A. Tolman, *Transition Metal Hydrides*, 1, p. 271 (Éd. M. Dekker).
(4) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. Organometal. Chem.*, 7, p. 53.
(5) A. J. Deeming, *M. T. P. Int. Rev. Science, Inorg. Chem.*, Series 1, 9, p. 117.
(6) R. Poilblanc et J. Gallay, *J. Organometal. Chem.*, 27, 1971, p. C 53.
(7) J. Gallay, D. de Montauzon et R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 988.
(8) J. Gallay, D. de Montauzon et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 38, 1972, p. 179.
(9) D. F. Steele et T. A. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, 1971, p. 877.
(10) F. Faraone, C. Ferrara et E. Rotondo, *J. Organometal. Chem.*, 33, 1971, p. 221.

([11]) D. M. Barlex, M. J. Hacker et R. D. W. Kemmitt, *Ibid.*, 43, 1972, p. 425.
([12]) D. F. Steele et T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, p. 2161.
([13]) *Voir* par exemple J. P. Scholten et H. J. Van der Ploeg, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 10, 1972, p. 3067.
([14]) J. Powell et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 211.
([15]) R. K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2275.
([16]) L. F. Dahl, C. Martell et D. L. Wampler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1761.
([17]) K. Klanderman et L. F. Dahl cités par W. E. Oberhansli et L. F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 43.
([18]) Structure représentée ici dans le cas où le coordinat phosphoré PZ_3 est une phosphine PR_3.

Laboratoire de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* (1). *Étude RMN de la configuration et de la conformation des deux triméthyl*-1.3.6 *méthoxycarbonyl*-3 *bicyclo*-(4.1.0) *heptanes; utilisation de faibles concentrations d'un réactif de déplacement.* Note (*) de MM. **Louis Pizzala** et **Hubert Bodot**, présentée par M. Henri Normant.

La position axiale ou équatoriale du groupement $COOCH_3$ détermine les modifications des spectres RMN des deux stéréoisomères en présence d'Eu $(FOD)_3$-D_{27}. Les différences de déplacements chimiques entre protons équatoriaux et axiaux sont régies par les effets d'anisotropie diamagnétique des substituants. Pour l'un des stéréoisomères ($COOCH_3$ axial), des valeurs approximatives des constantes de couplage sont déterminées.

Au cours d'une étude extensive des paramètres RMN et des équilibres conformationnels d'une série de bicyclo-(4.1.0) heptanes substitués et deutériés (2), réalisée en vue d'une comparaison avec des homologues cyclohexaniques et cyclohexéniques [(1), (3)], nous avons été conduits à étudier les spectres RMN du triméthyl-1.3 *c*.6 méthoxycarbonyl-3 *t* bicyclo-(4.1.0) heptane **1** (*fig.* A et B), et ceux de son stéréoisomère **2** (méthyl-3 *t* méthoxycarbonyl-3 *c*) (*fig* C) (4).

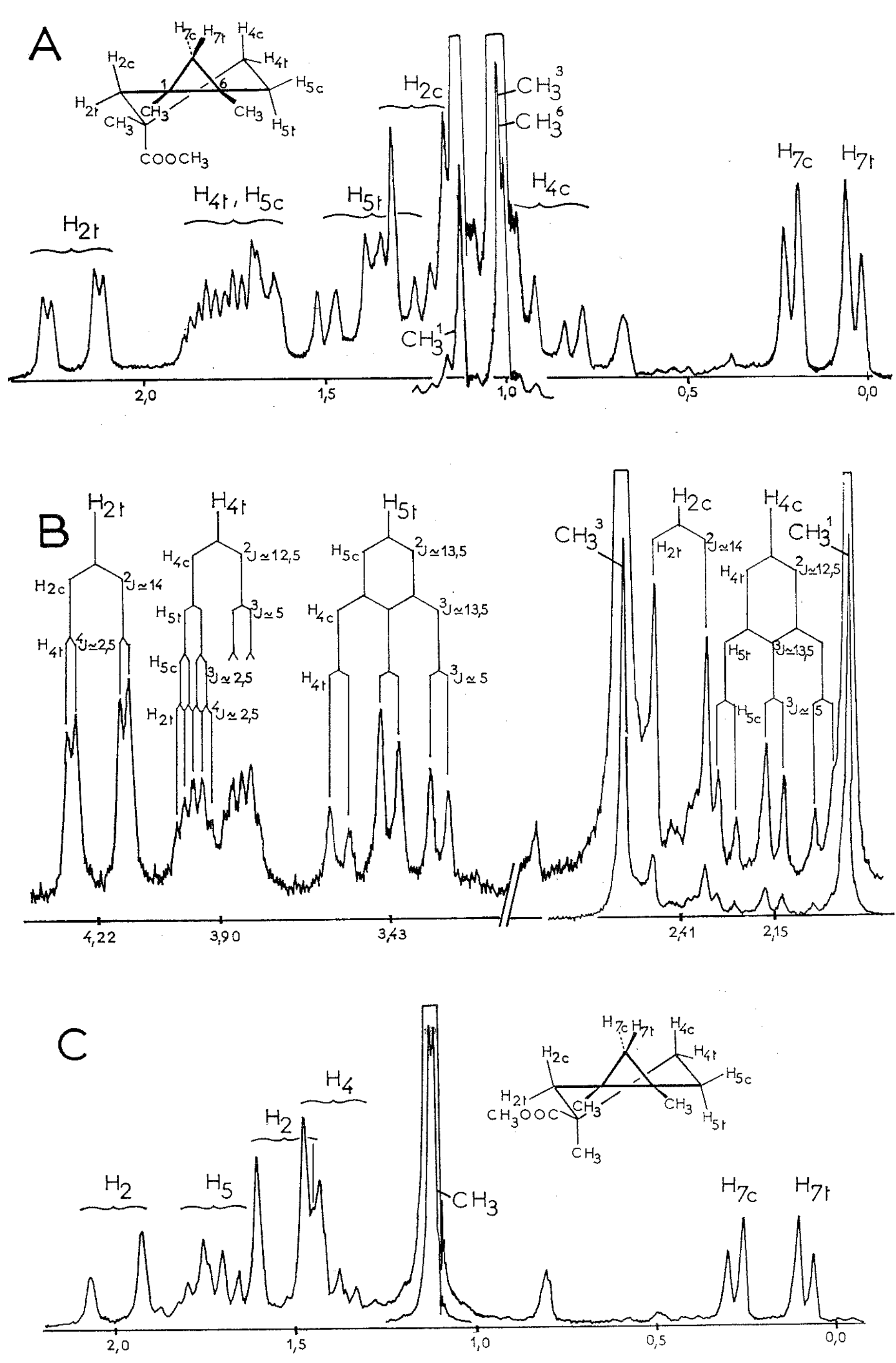
La complexation par Eu $(FOD)_3$-D_{27} a une forte influence (*cf.* tableau) sur les trois protons H_{2t}, H_{4t} et H_{5t} du composé **1** (tous *cis* par rapport à $COOCH_3$) et sur les quatre protons H_{2t}, H_{2c}, H_{4t} et H_{4c} de l'isomère **2**; ceci est en accord avec l'hypothèse d'une conformation demi-chaise de

Tableau

Déplacements chimiques ($\delta \times 10^6$ *par rapport au TMS*) *des différents protons* (m = CH_3) : *influence de la concentration en* Eu $(FOD)_3$-D_{27} (M) *pour une concentration de* 0,6 M *en produit* (L)
[Pour (M)/(L) = 0,12, valeurs non reportées dans ce tableau].

	1					**2**				
(M)/(L)....	0,00	0,06	0,19	0,25	P (a)	0,00	0,06	0,19	0,26	P (a)
2 *c*..........	1,23	–	2,41	–	6,2	{ 1,96	2,81	4,42	5,23	12,4
2 *t*..........	2,19	2,85	4,22	4,83	10,7	{ 1,5	–	3,46	4,13	9,5
4 *c*..........	0,94	–	2,15	–	6,4	{ 1,4	–	3,63	4,40	11
4 *t*..........	1,80 (b)	2,47	3,90	4,54	11,1	{ –	–	–	–	–
5 *c*..........	1,70	–	–	–	–	{ 1,68 (b)	–	2,39	2,65	3,8
5 *t*..........	1,45 (b)	–	3,43	4,04	10,5					
7 *c*..........	0,21 (b)	0,44	0,93	1,14	3,8	0,28	0,52	1,03	1,29	3,9
7 *t*..........	0,04 (b)	0,21	0,59	0,75	2,9	0,08	–	0,42	0,54	1,8
m_1..........	1,13	1,40	1,96	2,18	4,3	1,10	1,23	1,48	1,60	1,9
m_3..........	1,02	1,53	2,58	3,02	8,1	1,10	1,72	2,92	3,55	9,4
m_6..........	1,02	1,20	1,61	1,76	3,0	1,10	1,23	1,43	1,54	1,6
m-O.........	3,63	4,48	6,15	6,82	13,0	3,58	4,88	7,19	8,35	17,8

(a) P = pente : $\delta \times 10^6 \times (L)/(M)$; (b) valeur extrapolée.



Spectres RMN ($\delta \times 10^6$; J en hertz) des composés **1** (A et B) et **2** (C);
B : en présence de Eu (FOD)$_3$-D$_{27}$, (M)/(L) = 0,19.

ce cycle et d'une nette préférence pour les conformères **1** ($COOCH_3$ axial) et **2** ($COOCH_3$ équatorial) (*cf. fig.* A et C) les autres conformères impliquant un des deux groupements à une faible distance du proton H_{7c}.

Pour le composé **1**, la complexation a une influence assez importante sur les signaux des méthyles des positions 1 et 6, relativement proches du groupement $COOCH_3$. L'effet sur les protons H_7 est également en accord avec l'identification proposée.

En l'absence d'Eu $(FOD)_3$-D_{27}, les différences de déplacements chimiques

$$\Delta\delta_2 = (\delta(H_{2t}) - \delta(H_{2c})), \qquad \Delta\delta_4 = (\delta(H_{4t}) - \delta(H_{4c})) \qquad \text{et} \qquad \Delta\delta_5 = (\delta(H_{5c}) - \delta(H_{5t}))$$

sont importantes pour **1** (respectivement : 0,96, 0,86 et $0,25.10^{-6}$); pour **2**, si la différence $\Delta\delta_2$ est assez importante ($\pm\,0,43.10^{-6}$), par contre $\Delta\delta_4$ et $\Delta\delta_5$ sont faibles. Ces observations peuvent être reliées aux effets d'anisotropie diamagnétique des groupements CH_3 et $COOCH_3$ sur les protons vicinaux (ou ceux en position syn-1.3 diaxiale); en série cyclohexanique, l'introduction d'un méthyle équatorial augmente $\Delta\delta$ de $+\,0,15.10^{-6}$ environ; celle d'un méthyle axial diminue $\Delta\delta$ de $0,55.10^{-6}$ environ [5]; le passage de $COOCH_3$ d'équatorial en axial augmente $\Delta\delta$ de $0,15.10^{-6}$ environ [1]. Dans la mesure où ces variations $\Delta(\Delta\delta)$ sont transférables au système bicyclo-(4.1.0) heptanique, nous calculons les valeurs :

$$\Delta\delta_2 \simeq 0,8\ \mathbf{(1)};\quad -0,2.10^{-6}\ \mathbf{(2)};\qquad \Delta\delta_4 \simeq 0,9\ \mathbf{(1)};\quad 0,0.10^{-6}\ \mathbf{(2)}.$$

en admettant l'additivité des $\Delta(\Delta\delta)$ aux valeurs des $\Delta\delta$ des deux composés suivants [2] : diméthyl-1.6 diméthoxycarbonyl-3 *c*.4 *t* bicyclo-(4.1.0) heptane (D_2-3.4) ($\Delta\delta_2 = 0,39.10^{-6}$) et diméthyl-1.6 méthoxycarbonyl-3 *c* bicyclo-(4.1.0) heptane (D_4-2, 2, 5, 5) ($\Delta\delta_4 = 0,57.10^{-6}$).

Ces prévisions sont satisfaisantes pour le composé **1** et pour $\Delta\delta_4$ du composé **2**; pour ce dernier, la valeur calculée de $\Delta\delta_2$ conduit à une identification des protons H_{2c} et H_{2t} telle que $\Delta\delta_2 < 0$; les signaux à champ fort de ces protons (*fig.* C) sont identifiés non seulement par la séparation entre les raies, mais également par un calcul approximatif de la différence $\Delta\delta_2$ à partir des intensités relatives des deux raies situées à champ faible. Enfin, la valeur expérimentale $\Delta\delta_5 \simeq 0$ pour le composé **2** s'explique par l'augmentation de $\delta(H_{5t})$, ce proton axial étant syn-1.3 par rapport au méthyle axial de la position 3.

Pour le composé **1**, les spectres RMN en présence d'Eu $(FOD)_3$-D_{27}, permettent une analyse au premier ordre des signaux de cinq des six protons du cycle hexanique. Étant donné les concentrations relativement faibles du réactif de déplacement, l'élargissement des raies est relativement peu important, et il est possible d'obtenir des valeurs approximatives des différentes constantes de couplage (*fig.* B). La valeur élevée de $^3J(H_{4c}, H_{5t}) \simeq 13,5$ Hz confirme l'hypothèse du blocage conformationnel qui explique également l'importance de la constante $^4J(H_{2t}, H_{4t}) \simeq 2,5$ Hz (disposition en W du chemin de couplage).

Pour les positions 4 et 5 du composé **2**, le réactif de déplacement a un effet similaire sur les signaux des protons axiaux et équatoriaux, et il n'est pas possible d'accéder aux constantes de couplage. Les signaux des protons H_2 (*fig.* C) ne présentent pas une division similaire à celle du proton H_{2t} du composé **1** ; mais en l'absence d'Eu (FOD)$_3$-D_{27}, les largeurs à mi-hauteur sont environ de 2,9 Hz (signaux à champ faible) et 2,4 Hz (signal à champ fort), pour une largeur « naturelle » de 0,6 Hz (signal de chloroforme) ; ces données expérimentales conduisent à attribuer les signaux à champ faible au proton H_{2t} qui serait ainsi couplé au proton H_{4t} avec une constante $^4J \simeq 2$ Hz (comme pour le composé **1**) ; la largeur du signal à champ fort résulte vraisemblablement d'une superposition de raies des protons H_5. Cette attribution est en désaccord avec celle fondée sur les différences de déplacements chimiques, alors que cette méthode donne satisfaction dans trois autres cas; l'étude de molécules similaires nous permettra peut-être d'élucider les raisons de ce désaccord.

(*) Séance du 26 mars 1973.

([1]) Partie XX; Partie XIX : J. P. Aycard, R. Geuss, J. Berger et H. Bodot, *Organic Magnetic Resonance* (sous presse).

([2]) L. Pizzala et H. Bodot, Résultats non publiés.

([3]) J. P. Aycard, H. Bodot, R. Garnier, R. Lauricella et G. Pouzard, *Organic Magnetic Resonance*, 2, 1970, p. 7.

([4]) Les configurations au niveau des carbones 2, 3, 4 et 5 sont considérées par rapport au cyclopropane pris comme référence; pour celle au niveau du carbone 7, c'est l'autre cycle qui est pris comme référence.

([5]) H. Booth, *Progr. NMR Spectr.* (Edited by J. W. Emsley et coll.), 5, 1969, p. 242.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille-Cedex* 4.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le spectre d'absorption infrarouge des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes.* Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La spectrométrie infrarouge permet de différencier les apatites dont les tunnels contiennent des lacunes et des ions bivalents ($CO_3^=$, $O^=$, $O_2^=$, $S^=$), des apatites dont les tunnels renferment des ions monovalents, par suite des modifications d'environnement subies par les ions phosphate : à cet égard, la spectrométrie infrarouge apparaît comme une méthode très sensible pour déceler de faibles modifications de symétrie de la maille cristalline.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des apatites par spectrométrie infrarouge et, plus particulièrement, à l'attribution des modes de vibration des ions orthophosphate dans le réseau apatitique [(1) à (6)]; cependant, ces travaux ont été généralement réalisés sur des apatites

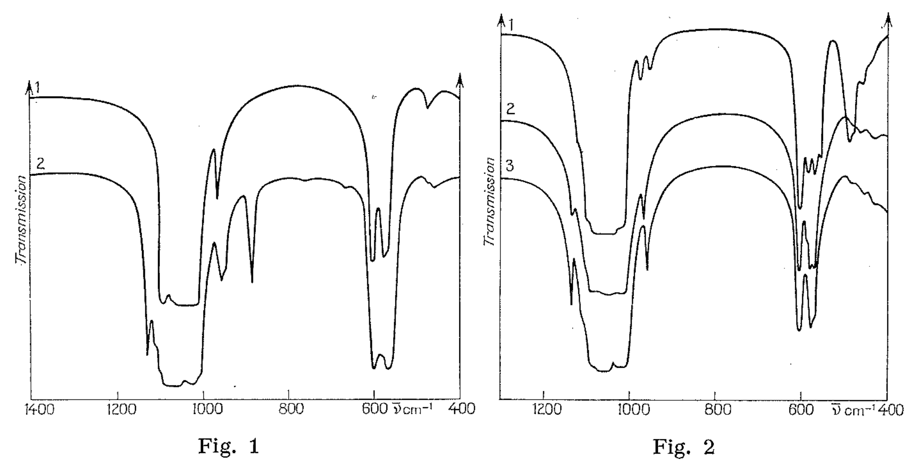


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge :
(1) de la fluorapatite phosphocalcique;
(2) d'une apatite carbonatée de type A phosphocalcique de symétrie hexagonale.

Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge :
(1) de l'oxyapatite phosphocalcique faiblement hydroxylée ($O^=$);
(2) de la peroxyapatite phosphocalcique ($O_2^=$);
(3) de la sulfoapatite phosphocalcique ($S^=$).

telles que la fluorapatite ou l'hydroxyapatite, c'est-à-dire des apatites dans lesquelles les sites des tunnels sont entièrement occupés par des ions monovalents identiques. Le spectre infrarouge des apatites carbonatées de type A, dont les tunnels contiennent essentiellement des ions carbonate et des lacunes, est différent des spectres précédents; il a été décrit par plusieurs auteurs, mais jusqu'à présent il n'avait pas été interprété de façon complète [(7), (8), (9)].

Nous comparerons, dans la présente Note, le spectre infrarouge d'apatites dont les tunnels contiennent soit des ions monovalents identiques, soit des ions bivalents et des lacunes, et nous proposerons une interprétation du spectre de ces dernières apatites.

Nous avons représenté sur la figure 1 le spectre infrarouge de la fluorapatite phosphocalcique de symétrie hexagonale (spectre 1), et celui d'une apatite carbonatée de type A phosphocalcique contenant environ 0,8 ion-g $CO_3^{=}$ par mole, de telle manière que sa symétrie soit hexagonale ([10]) (spectre 2). Toutes les bandes ou épaulements observés sur ces spectres sont attribuables aux ions orthophosphate ([10]), hormis la bande située vers 880 cm^{-1} sur le spectre de l'apatite carbonatée, qui est attribuable aux ions $CO_3^{=}$. Dans le cas de la fluorapatite (*fig.* 1, spectre 1), le nombre de bandes phosphate observées peut être interprété, en tenant compte de la symétrie hexagonale (groupe spatial $P\,6_3/m$), soit à partir de la méthode du site ([11]) (9 bandes permises : $6\,A' + 3\,A''$), soit à partir de la méthode du groupe facteur [([12]), ([13])] (9 bandes permises : $3\,A_u + 6\,E_{1u}$) (tableau). Cette interprétation ne permet cependant pas

TABLEAU

Désignation des modes fondamentaux	Ion PO_4^{3-} libre de symétrie Td	Groupe du site Cs	Groupe facteur C_{6h}
ν_1	—	6 A′(ir, R)	6 Ag (R)
			3 Bg (f)
			3 E1g (R)
ν_2	=		6 E2g (R)
			3 Au (ir)
ν_3	≡	3 A″(ir, R)	6 Bu (f)
			6 E1u (ir)
ν_4	≡		3 E2u (f)
R : actif en Raman ; ir : actif en infra-rouge ; f : interdite.			

de rendre compte du spectre de l'apatite carbonatée de type A de symétrie hexagonale (*fig.* 1, spectre 2) : le nombre de bandes ou épaulements observés, attribuables aux ions phosphate y est, en effet, supérieur à neuf. Il apparaît donc, dans ce cas, une contradiction apparente, entre les résultats de la diffraction des rayons X et ceux qu'apportent une analyse du spectre infrarouge.

En vue de déterminer l'origine de cette contradiction, nous avons préparé et étudié, par spectrométrie infrarouge, de nouvelles apatites, dont les tunnels renferment essentiellement des lacunes et des ions bivalents ($O^=$, $O_2^=$, $S^=$) [10]. Toutes ces apatites présentent la symétrie hexagonale (groupe spatial P $6_3/m$). Leurs spectres d'absorption infra-rouge sont représentés sur la figure 2. Toutes les bandes ou épaulements observés sur ces spectres sont attribuables à des vibrations des ions orthophosphate [10]. On peut remarquer que le nombre de ces bandes ou épaulements est, comme dans le cas de l'apatite carbonatée de type A, supérieur à celui qui est théoriquement prévisible à partir de la symétrie P $6_3/m$ (tableau).

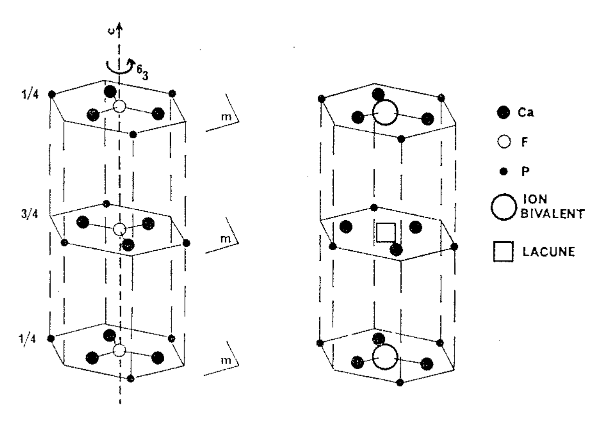


Fig. 3. — Disposition des atomes dans le réseau de la fluorapatite phosphocalcique, ou d'une apatite qui contient dans les tunnels des ions bivalents et des lacunes (la position exacte des ions bivalents et des lacunes n'est pas connue, et la représentation indiquée n'indique que leur disposition relative).

Il est possible de rendre compte de cette observation, en considérant que la substitution de deux ions monovalents par un ion bivalent et une lacune, doit se traduire par la suppression de certains éléments de symétrie du groupe spatial P $6_3/m$: on remarque, en particulier, sur la figure 3 que l'existence d'un axe sénaire hélicoïdal est incompatible avec la présence dans une maille d'un ion bivalent et d'une lacune. Dès lors, l'observation de la symétrie hexagonale (groupe spatial P $6_3/m$) par la diffraction des rayons X, ne peut s'interpréter que si l'on admet l'existence d'un désordre statistique des ions bivalents et des lacunes, le long de l'axe sénaire hélicoïdal: cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'observation d'une transformation ordre-désordre, dans le cas de certaines apatites [[14], [15]]. Mais la spectrométrie infrarouge révèle de son côté que la symétrie hexagonale (groupe spatial P $6_3/m$) n'est pas respectée au niveau de la maille élémentaire.

On peut interpréter ces spectres infrarouges en considérant que, dans une maille élémentaire d'apatite dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes, les groupements PO_4^{3-} peuvent se trouver soit au voisinage d'un ion bivalent, soit au voisinage d'une lacune. Il en résulte que l'environnement des ions phosphate d'une même maille est variable : le spectre infrarouge reflète ces différences d'environnement en mettant en évidence un nombre de bandes phosphate supérieur à celui qui est compatible avec la symétrie $P\ 6_3/m$, qui implique que tous les ions PO_4^{3-} d'une maille soient équivalents.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) C. B. Baddiel et E. E. Berry, *Spectrochim. Acta.*, 22, 1966, p. 1407.
(2) J. M. Stutman, J. D. Termine et A. S. Posner, *Trans.*, New York, Acad. Sci., Ser. II, 27 (6), 1965, p. 669.
(3) B. O. Fowler, E. C. Moreno et W. E. Brown, *Arch. Oral Biol.*, 11, 1966, p. 477.
(4) L. C. Kravitz, J. D. Kingsley et E. L. Elkin, *J. Chem. Phys.*, 49 (10), 1968, p. 4600.
(5) W. E. Klee et G. Engel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 1837.
(6) K. C. Blakeslee et R. A. Condrate Sr, *J. Amer. Cer. Soc.*, 54 (11), 1971, p. 559.
(7) J. C. Elliott, *Ph. D. Thesis*, Londres, 1964.
(8) R. Z. Legeros, J. P. Legeros, O. R. Trautz et E. Klein, *Sep. Experientia*, 24, 1969, p. 5.
(9) M. Nadal, J.-C. Trombe, G. Bonel et G. Montel, *J. Chim. Phys.*, 67 (6), 1970, p. 1161.
(10) J.-C. Trombe, *Thèse*, Toulouse, 1972.
(11) R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 14 (1), 1946, p. 8.
(12) S. Bhagavantam et T. Venkatarayudu, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 9 A, 1939, p. 224.
(13) H. Winston et R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 17 (7), 1949, p. 607.
(14) J. S. Prener, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 77.
(15) M. Nadal, J.-P. Legros, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 45.

Institut National Polytechnique,
Laboratoire
de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31078 Toulouse-Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trioxyde de soufre* SO_3 *gazeux sur l'oxyde de vanadium* (IV) VO_2. Note (*) de MM. **René Mercier**, **Michel Tachez** et **François Théobald**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous nous sommes proposés de préparer $VOSO_4$-β par synthèse directe. L'action de SO_3 sur VO_2 donne effectivement ce corps mais aussi un composé nouveau VO_2, $x\,SO_3$.

Préparation des corps de départ. — Nous avons utilisé du dioxyde de vanadium amorphe aux rayons X en raison de sa plus grande réactivité; sa surface spécifique est de l'ordre de 200 m^2/g. Il est préparé de la façon suivante : on réduit une suspension de V_2O_5 dans l'eau par SO_2 [1]; on filtre la solution puis on la fait bouillir pour chasser le SO_2. L'hydrate de Gain [2] V_2O_4, 2,33 H_2O [3] de couleur rose précipite. On filtre ce corps, on le dessèche et on le déshydrate sous vide à 220°. On obtient alors VO_2 amorphe sous la forme d'une poudre noire, très fine, que l'on conserve sous vide afin d'éviter toute oxydation.

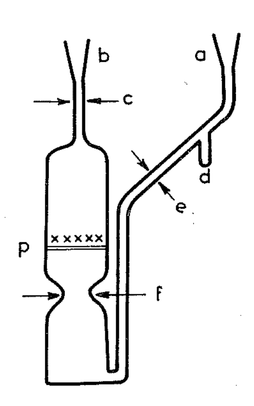
Le trioxyde de soufre utilisé est préparé par la méthode de J. Bernard [4] : on distille un oléum sur colonne de P_2O_5, puis on le redistille. Le trioxyde de soufre liquide est recueilli dans le tube où doit avoir lieu la réaction.

Réalisation d'une expérience. — Le tube à réaction (*fig*) est relié à l'appareil de distillation de trioxyde de soufre par les rodages (*a*) et (*b*); le dioxyde de vanadium est placé sur la plaque de verre fritté *p*; on le sèche par un courant d'azote. On scelle en (*c*) puis on distille le SO_3. Les premières gouttes — souvent impures — sont retenues par le doigt de gant (*d*) ; quand *d* est plein, le SO_3 incolore tombe au fond du tube. On en distille environ 1,5 ml pour une masse de 400 mg de V_2O_4. On plonge le fond du tube contenant SO_3 dans l'azote liquide de façon à abaisser la tension de vapeur du SO_3. On peut alors sceller en *e*. Le tube laboratoire est ainsi isolé. Il n'y a pas de réaction à la température ordinaire, la tension de vapeur de SO_3 n'étant pas suffisante. Sous 760 Torr, SO_3 bout à 45°C environ; on plonge donc l'extrémité inférieure du tube dans un thermostat régulé à 50°C tandis que l'oxyde de vanadium (IV) est chauffé à une température supérieure par un four. Il n'y a pas de point froid entre le four et le thermostat. Chaque essai dure environ 24 h.

Le trioxyde de soufre n'ayant pas réagi est condensé dans la partie inférieure en la plongeant dans l'azote liquide pendant 3 à 4 mn; on scelle en (*f*). Le produit préparé de cette façon est donc isolé. On ouvre le tube en boîte à gants; le produit réactionnel est soumis au jet d'une bombe de *Fréon* 113, de façon à éliminer l'excès de SO_3 libre.

RÉSULTATS. — Le composé ainsi préparé a été analysé par diffraction X et par voie chimique. Sous une tension de 760 Torr de SO_3 : les résultats sont les suivants :

— à 120°, le corps qui se forme est une phase nouvelle non encore signalée dans la littérature, sa formule étant vraisemblablement $VO_2, x SO_3$ avec $1,5 < x < 2$. Les mêmes essais ont été faits en prenant un échantillon de V_2O_4 commercial : il ne se produit aucune réaction avec SO_3, même après trois jours, sans doute parce que le V_2O_4 commercial, obtenu vers 500-600°, a une surface spécifique bien plus faible;



— à 180°, c'est $VOSO_4$-α [(5), (6), (7)] qui se forme (méthode originale de préparation du sulfate de vanadyle anhydre);

— à une température supérieure (au-delà de 240°C), c'est $VOSO_4$-β (8) qui se forme.

ÉTUDE DU COMPOSÉ $VO_2, x SO_3$ ($1,5 < x < 2$). — C'est une poudre vert foncé, très fine, elle fume à l'air et perd facilement son SO_3 à la température ambiante, lorsque la pression de vapeur de SO_3 du milieu ambiant, est faible. Le produit ne se conserve donc pas autrement qu'en tube scellé.

Le degré d'oxydation du vanadium est + 4. Il arrive souvent que le produit obtenu soit un mélange de VO_2 et de $VO_2, x SO_3$; les résultats des dosages sont alors faussés; cependant, même dans ce cas, la teneur en SO_3 est trouvée supérieure à 1,5 SO_3 par atome de V. Par contre, quand le produit paraît pur aux rayons X, la teneur avoisine 2. La teneur maximale trouvée est % SO_3 : 66 %. Pour la formule VO_2, 2 SO_3 la composition serait % SO_3 : 65,8 %; % VO_2 : 34,2 %.

ÉVOLUTION THERMIQUE. — $VO_2, x SO_3$ évolue dès la température ordinaire et rapidement à 100°C en $VOSO_4$-α et VO_2.

$$VO_2, x SO_3 \rightarrow VOSO_4\text{-}\alpha + (x - 1) SO_3,$$
$$VOSO_4\text{-}\alpha \rightarrow VO_2 + SO_3.$$

La variété de VO_2 qui apparaît alors n'est pas le VO_2 amorphe de départ, ni même le V_2O_4 ordinaire mais la forme B [(3), (9)].

Autre mode d'obtention de ce composé. — La réaction de SO_3 gazeux avec $VOSO_4$-α, dans les mêmes conditions que lors de l'étude de la réaction $VO_2 + SO_2$ conduit à VO_2, $x\,SO_3$ quand on chauffe $VOSO_4$-α à 120° et SO_3 à 50°.

Tableau

Spectre de diffraction X de VO_2, $x\,SO_3$ $(1{,}5 < x < 2)$
I : intensité estimée sur 10; CuK_α;
$d_c = d$ calculée (Å); $d_o = d$ observée (Å).

d_o	I	$h\,k\,l$	d_c	d_o	I
8,42	8	1 0 0	8,42	2,296	1
5,04	4	1 1 0	5,040	2,225	1
4,43	3	0 0 2	4,402	2,149	1
4,21	10	2 0 0	4,213	2,090	1
3,966	3	1 0 $\bar{2}$	3,958	2,038	1
3,839	<1	1 0 2	3,847	1,992	1
3,748	⩽1	2 0 1	3,749	1,936	1
3,599	4	0 1 2	3,607	1,875	<1
3,497	1	2 1 0	3,500	1,742	<1
3,151	9	0 2 0	3,145	1,711	<1
2,947	9	1 2 0	2,946	1,681	<1
2,565	1	3 1 0	2,564	1,574	1
		0 2 2	2,559	1,545	1
2,515	1	2 2 0	2,520	1,485	<1
2,336	1	3 0 2	2,330	1,445	<1

Étude radiocristallographique. — Le spectre de diffraction des rayons X (tableau) peut être indexé presque complètement dans le système orthorhombique. Cependant, une maille monoclinique convient mieux :

$\beta = 92{,}0°$, $a = 8{,}43 \pm 0{,}05$ Å, $b = 6{,}29 \pm 0{,}01$ Å, $c = 8{,}81 \pm 0{,}05$ Å.

Ce résultat est donné sous toutes réserves puisqu'il n'a pas été obtenu sur un monocristal mais sur une poudre.

Un examen de plusieurs échantillons semble indiquer que les paramètres a et c ou β peuvent varier légèrement : a de 8,4 à 8,5 Å, c de 8,80 à 8,85 Å. Par contre, aucune variation sensible de b n'a été observée. Les variations de a et c sont sans doute liées à des variations de la teneur en SO_3. Le paramètre b est sensiblement le même que celui de tous les sulfates de vanadyle étudiés jusqu'à présent en particulier les deux variétés anhydre de $VOSO_4$ [(7), (8)]; c'est la diagonale d'un octaèdre VO_6 augmentée de l'arête d'un tétraèdre SO_4.

La densité n'a pas été mesurée, mais si l'on admet que le nombre de motifs par maille est le même que pour $VOSO_4$-β (Z = 4), on trouve que le contenu de la maille peut être $4\,VO_2 + (6, 7 \text{ ou } 8)\,SO_3$. Dans ces condi-

tions, la teneur 4 VO_2, 7 SO_3 semble la plus raisonnable. Elle permettrait d'attribuer à chaque O un volume moyen de 467 : 29 = 16,1 $Å^3$ comme dans $VOSO_4$-α, mais évidemment il ne faut voir dans cette dernière proposition qu'une hypothèse.

Spectre infrarouge. — Le spectre infrarouge montre sans ambiguïté qu'il s'agit d'un sulfate : les bandes caractéristiques [ν_3 (SO_4^{--}), ν_4 (SO_4^{--}), ν_2 (SO_4^{--})] apparaissent respectivement à 1030, 600 et 460 cm^{-1}. La bande ν_1 (V=O) est située à 995 cm^{-1}.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) O. Glemser et E. Schwarzmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 278, 1955, p. 249.
(2) G. Gain, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 823 et 146, 1907, p. 403.
(3) F. Théobald et J. Bernard, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 60.
(4) J. Bernard, *Ann. Chim.*, 13e série, 4, nos 1-2, 1959, p. 145.
(5) J. Tudo, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 53.
(6) G. Ladwig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364 (5-6), 1969, p. 225.
(7) J. M. Longo et R. J. Arnott, *J. Solid State Chemistry*, 1, 1970, p. 394.
(8) P. Kierkegaard et J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1906.
(9) T. Sata et Y. Ito, *Bull. Tokyo Inst. Techn.*, 98, 1970 (66.094), p. 1.

Faculté des Sciences et des Techniques,
Laboratoire de Chimie physique,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur l'oxydichlorure de titane.* Note (*) de MM. **Bernard Viard**, **Jacques Amaudrut** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé $TiOCl_2$, NOCl est mis en évidence par l'étude de la pression du système $TiOCl_2$-NOCl. C'est un solide cristallisé dans lequel la présence de l'ion NO^+ est mise en évidence par l'étude infrarouge. Chauffé au-dessus de 50°C, $TiOCl_2$, NOCl se décompose et $TiCl_4$, 2 NOCl solide est obtenu par condensation de la phase vapeur. L'existence d'une solution solide entre $TiCl_4$, 2 NOCl et $TiOCl_2$, NOCl est envisagée.

L'oxydichlorure de titane a été préparé d'après la méthode préconisée par Dehnicke ([1]); dans le cas du chlorure de nitrosyle, nous avons utilisé la méthode mise au point par Whittaker, Lundstrom et Merz ([2]).

1. Mise en évidence de l'existence d'un composé entre le chlorure de nitrosyle et l'oxydichlorure de titane. — Des expériences préliminaires ont montré que l'oxydichlorure de titane fixe le chlorure de nitrosyle à basse température pour donner un solide jaune d'or qui, ramené à la température ordinaire, perd NOCl. Une étude de la pression du système $TiOCl_2$-NOCl a permis de préciser la stœchiométrie du composé.

L'appareillage utilisé est celui qui a été mis au point par Amaudrut ([3]).

1° *Base de l'étude.* — Nous nous proposons de mettre en évidence l'existence de réactions acide-base de Lewis entre l'oxydichlorure de titane et le chlorure de nitrosyle, par l'étude de la pression P des systèmes renfermant des proportions variables de ces composés.

La courbe $P = f_{(Q)}$ (où Q = nombre de moles NOCl/nombre de moles $TiOCl_2$) doit être comparée à la courbe obtenue avec NOCl seul, dans l'appareil à la même température T.

S'il n'y a pas d'interaction entre $TiOCl_2$ et NOCl, nous aurons une pression égale à celle mesurée avec NOCl seul, et la courbe obtenue dans ce cas aura l'allure de celle représentée à la figure 1. La partie horizontale correspond à la pression de l'équilibre

$$NOCl_{liquide} \rightleftharpoons NOCl_{gaz}.$$

La partie ascendante est due au remplissage progressif de l'appareil par NOCl gaz.

Si, au contraire, un composé d'addition existe, par exemple pour Q = 1, la pression mesurée, tant que Q reste inférieur à 1, sera déterminée par l'équilibre

$$TiOCl_2,\ NOCl_{solide} \rightleftharpoons TiOCl_{2\,solide} + NOCl_{gaz}. \qquad (I)$$

Elle sera inférieure à la pression obtenue lorsque la même quantité de NOCl se trouve dans l'appareil.

Pour $Q > 1$, nous retrouverons sensiblement la même pression que lorsque le système renferme NOCl seul. Au voisinage de $Q = 1$, il y aura donc une brusque montée de la pression.

Par analogie, si nous avons deux composés, par exemple $TiOCl_2$, NOCl et $TiOCl_2$, 2 NOCl, nous aurons deux variations brusques de la pression au voisinage de $Q = 1$ et $Q = 2$.

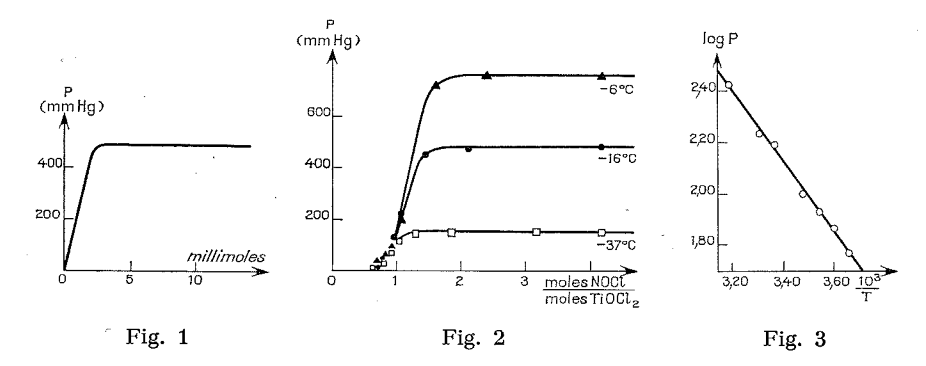


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Pression de NOCl seul dans l'appareil à —16°C.

Fig. 2. — Étude isotherme de la pression du système $TiOCl_2$-NOCl.

Fig. 3. — Étude de la pression en fonction de la température;
Le système renferme $8{,}55.10^{-3}$ moles de NOCl, $9{,}79.10^{-3}$ moles de $TiOCl_2$.

Remarque. — Pour que l'étude soit précise, il faut opérer dans un appareil dont le volume est le plus petit possible de façon à pouvoir atteindre la tension de vapeur saturante de NOCl avec très peu de matière par rapport à la quantité d'oxydichlorure de titane introduite au départ.

2° *Résultats.* — Nous avons placé $9{,}79.10^{-3}$ moles d'oxydichlorure de titane dans l'appareil qui a un volume d'environ 60 cm³. Nous avons obtenu les courbes de la figure 2, qui traduisent l'existence du composé $TiOCl_2$, NOCl aux températures choisies.

2. Étude du composé $TiOCl_2$, NOCl. — C'est un solide jaune d'or, hygroscopique et cristallisé, qui ne fond pas, ne sublime pas, mais qui se dissocie en dessous de 50°C suivant le schéma

$$TiOCl_2, NOCl \rightarrow TiOCl_2 + NOCl.$$

A température plus élevée, la réaction suivante a également lieu :

$$2\,TiOCl_2, NOCl \rightarrow TiCl_4, 2\,NOCl + TiO_2.$$

Cependant l'étude aux rayons X du résidu solide obtenu alors, conduit au diagramme de poudre de l'oxydichlorure de titane seul. Il n'apparaît pas de variété cristallisée de dioxyde de titane.

1° *Détermination de la variation d'enthalpie accompagnant la dissociation de* $TiOCl_2$, NOCl *entre* — 6 et + 40°C. — La constante K_p relative à l'équilibre (I) est égale à P, pression de NOCl. Si ΔH peut être considérée comme constante dans l'intervalle de température, l'intégration de la relation de Van T'Hoff $(\partial/\partial T) \log K_p = \Delta H/RT^2$ conduit à la relation $\log P = -(\Delta H/2{,}3\ RT) + B$; B est une constante d'intégration.

La figure 3 représente la fonction $\log P = f(1/T)$ que nous avons obtenue. P est mesuré en mm de mercure. La pente de cette droite permet de calculer ΔH. La valeur trouvée est 6,175 kcal. Il faut remarquer qu'elle est très voisine de l'enthalpie molaire de vaporisation du chlorure de nitrosyle :

6,160 kcal	entre	— 44,4	et	— 6°C	([3]),
6,091	»	— 62	»	— 6	([4]),
6,068	»	— 70	»	— 15	([5]).

2° Dans le spectre d'absorption infrarouge, il apparaît une bande d'absorption vers 2 110 cm^{-1} qui, d'après les résultats obtenus par différents auteurs [([6]), ([7]), ([8])], peut être attribuée à la vibration de valence du cation nitrosonium.

3° *Étude aux rayons X.* — Le composé $TiOCl_2$, NOCl est placé dans un tube de Lindemann. Le diagramme de poudre est effectué à température ordinaire à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence. La radiation utilisée est la raie K_α du cuivre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $TiOCl_2$, NOCl

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
7,10	F	3,093	f	1,776	f
5,03	tf	2,639	F	1,726	tf
3,94	m	2,510	F	1,622	f
3,55	f	2,120	m	1,546	f
3,182	m	1,964	mf	1,477	f

4° *Évolution avec la température.* — Des tubes scellés (10 cm de long, 0,5 cm de diamètre), contenant le composé $TiOCl_2$, NOCl, sont entièrement portés à des températures comprises entre 20 et 120°C pendant 2 jours. Les diagrammes de poudre sont ensuite réalisés à la température ordinaire. Tant que la température de chauffage ne dépasse pas 60°C, nous avons toujours $TiOCl_2$, NOCl. Entre 60 et 75°C, nous constatons une évolution du spectre. Entre 75 et 120°C, nous obtenons toujours le même spectre (tableau II) qui est différent de ceux de $TiOCl_2$, NOCl et de $TiCl_4$, 2 NOCl. Or $TiOCl_2$, NOCl, chauffé dans d'autres conditions, laisse sublimer $TiCl_4$, 2 NOCl dès 50° environ. Nous pensons qu'il se forme une solution solide

entre $TiCl_4$, 2 NOCl et $TiOCl_2$, NOCl. Cette hypothèse semble être vérifiée, car si nous portons à 100°C pendant 3 jours, en tube scellé, un mélange de tétrachlorure de titane, d'oxydichlorure de titane et de chlorure de nitrosyle en excès, le diagramme de poudre obtenu correspond à celui indiqué dans le tableau II.

TABLEAU II

Évolution du diagramme de poudre de $TiOCl_2$, NOCl *avec la température*

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
8,92	ttf	3,087	f	1,897	f
7,24	ttf	2,945	f	1,760	mf
6,55	F	2,751	F	1,704	tf
4,96	f	2,484	F	1,657	f
4,44	f	2,209	f	1,635	tf
3,29	f	2,166	f	1,512	tf
3,145	tf	1,937	f	1,483	tf

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 419.
(2) C. W. WHITTAKER, F. O. LUNDSTROM et A. R. MERZ, *Ind. Engng. Chem.*, 23, 1931, p. 1410.
(3) J. AMAUDRUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2228.
(4) M. TRAUTZ et W. GERWIG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 409.
(5) J. R. PARTINGTON et A. L. WHYNES, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 53, 1949, p. 500.
(6) C. C. ADDISON et J. LEWIS, *Quart. Rev.*, 9, n° 1, 1955, p. 115.
(7) W. A. SHARP et J. THORLEY, *J. Chem. Soc.*, A, 1963, p. 3557.
(8) J. MAC CORDIK, *Thèse*, Strasbourg, 1971.

Laboratoire
de Chimie générale,
Faculté
des Sciences et des Techniques,
25030 *Besançon-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Systématique structurale pour les séries d'intercalaires* M_xTiS_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Note (*) de MM. **Jean Bichon, Michel Danot** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les systèmes Li-TiS_2, Rb-TiS_2 et Cs-TiS_2 sont décrits. Une systématique structurale relative aux intercalaires M_xTiS_2 est établie en fonction de la succession des feuillets sulfurés, de la coordinence de l'alcalin, et de la périodicité d'occupation des couches de sites disponibles au sein de la structure d'accueil.

Rüdorff (1) a montré le premier la possibilité d'une réaction entre sulfures lamellaires et solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : il mentionne ainsi, entre autres, les composés $Li_{0,60}TiS_2$, $Na_{0,80}TiS_2$, $K_{0,80}TiS_2$ et $Cs_{0,60}TiS_2$.

Dans une publication antérieure (2) nous avons rendu compte de la complexité des systèmes de composés intercalaires Na_xTiS_2 et K_xTiS_2 étudiés dans leur ensemble. Nous signalions également l'obtention de composés Li_xTiS_2, Rb_xTiS_2 et Cs_xTiS_2, le premier semblant se rattacher à un modèle NiAs et les suivants à des édifices de type K_1TiS_2.

Tableau

Système	Phases I	Phases II	Phases IV
Li_xTiS_2...	$0 < x \leq 1$ Li_1TiS_2 : $a = 3,44 \pm 0,01$ Å $c = 6,18 \pm 0,05$ Å		
Na_xTiS_2...	I *a* : $0,79 < x \leq 1$ Na_1TiS_2 : $a = 3,47 \pm 0,01$ Å $c = 20,6 \pm 0,1$ Å	$0,17 < x < 0,33$ $Na_{0,33}TiS_2$: $a = 3,41 \pm 0,01$ Å $c = 38,2 \pm 0,2$ Å	
	I *b* : $0,38 < x < 0,72$ $Na_{0,55}TiS_2$: $a = 3,43 \pm 0,01$ Å $c = 20,9 \pm 0,1$ Å		
K_xTiS_2....	I *b* : $0,28 < x \leq 1$ K_1TiS_2 : $a = 3,48 \pm 0,01$ Å $c = 22,8 \pm 0,1$ Å	$0,14 < x < 0,16$ $K_{0,15}TiS_2$: $a = 3,39 \pm 0,01$ Å $c = 41,2 \pm 0,2$ Å	$0,06 < x < 0,08$ $K_{0,08}TiS_2$: $a = 3,40 \pm 0,01$ Å $c = 75,5 \pm 0,5$ Å
Rb_xTiS_2...	I *b* : $0,42 < x \leq 1$ Rb_1TiS_2 : $a = 3,43 \pm 0,01$ Å $c = 24,2 \pm 0,1$ Å	$0,12 < x < 0,32$ $Rb_{0,26}TiS_2$: $a = 3,40 \pm 0,01$ Å $c = 41,3 \pm 0,2$ Å	$0,04 < x < 0,06$ $Rb_{0,05}TiS_2$: $a = 3,40 \pm 0,01$ Å $c = 75,4 \pm 0,5$ Å
Cs_xTiS_2...	I *b* : $0,56 < x \leq 1$ Cs_1TiS_2 : $a = 3,50 \pm 0,01$ Å $c = 24,6 \pm 0,1$ Å	$0,08 < x < 0,10$ $Cs_{0,09}TiS_2$: $a = 3,41 \pm 0,01$ Å $c = 43,3 \pm 0,2$ Å	$0,03 < x < 0,04$ $Cs_{0,04}TiS_2$ $a = 3,40 \pm 0,01$ Å $c = 76,4 \pm 0,5$ Å

L'étude systématique, réalisée pour chaque cas par mise en œuvre de TiS_2 en présence de solutions du métal alcalin dans l'ammoniac liquide, a établi le bien fondé de ces hypothèses.

Le système Li-TiS_2, très simple, compte une seule phase Li_xTiS_2 dont la plage d'existence ($0 < x \leq 1$) traduit un passage structural classique CdI_2-NiAs. Le lithium occupe progressivement les sites octaédriques 0, 0, 1/2, de l'édifice d'accueil. La seule variable, la cote z du soufre s'abaisse à $z = 0{,}228$ pour $x = 1$.

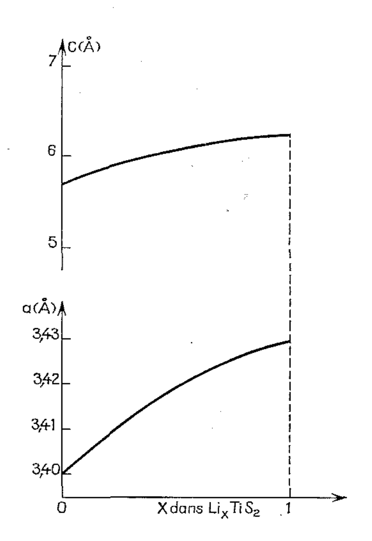


Fig. 1. — Variations des paramètres en fonction de x, Li-TiS_2.

Ainsi, $LiTiS_2$ est isotype de $LiCrS_2$ (3) et $LiSnS_2$ (4). La figure 1 rend compte des variations paramétriques $a = f(x)$ et $c = f(x)$.

Les systèmes Rb-TiS_2 et Cs-TiS_2 ne présentent pas la même simplicité. Chacun comporte trois phases dont les limites (tableau) ont été déterminées par étude des variations paramétriques (*fig.* 2 et 3). La plus riche en alcalin appartient au type I *b* illustré par $KTiS_2$: elle correspond à la présence d'alcalin au sein de toutes les couches vides entre feuillets successifs [STiS] de la structure d'accueil, la coordinence exercée par le métal intercalaire étant par ailleurs prismatique, ce qui implique un glissement de certains feuillets et détermine ainsi une périodicité $c \simeq 3\,c'$. Dans le groupe R 3 qui permet de décrire cet édifice, tous les atomes sont en position $3\,a = 0, 0, z$; $1/3, 2/3, 2/3 + z$; $2/3, 1/3, 1/3 + z$. Dans le cas de Rb_1TiS_2, l'affinage conduit aux valeurs suivantes : $z_{Rb} = 0{,}788$; $z_{Ti} = 0{,}000$; $z_{S_1} = 0{,}378$; $z_{S_2} = 0{,}612$.

La mauvaise qualité des spectres obtenus dans le cas de $CsTiS_2$ n'a pas autorisé l'affinage des diverses positions atomiques. La deuxième phase est de type II : elle correspond à l'occupation par l'alcalin d'une sur deux

des couches de sites disponibles ($c \simeq 6\ c'$). La troisième phase, la moins riche en alcalin, est de type IV : l'alcalin n'occupe plus qu'une sur quatre des couches de sites vides ($c \simeq 12\ c'$).

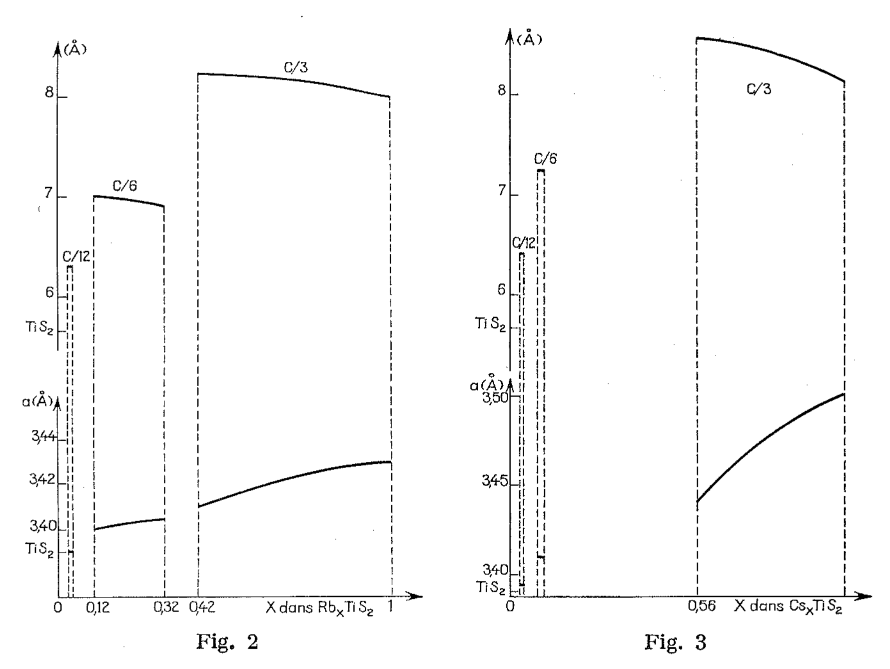


Fig. 2. — Variations des paramètres en fonction de x, Rb-TiS_2.

Fig. 3. — Variations des paramètres en fonction de x, Cs-TiS_2.

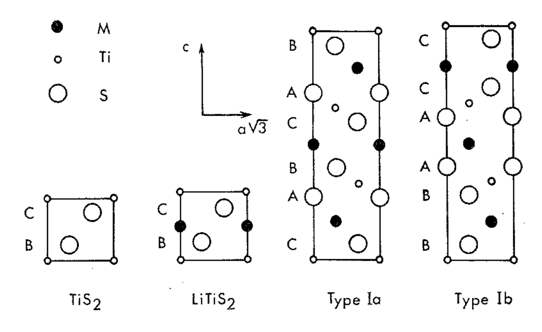


Fig. 4. — Section des mailles hexagonales par les plans $11\bar{2}0$.

Les types structuraux sont rappelés sur la figure 4, tandis que le tableau rassemble les limites des phases observées pour tous les systèmes d'intercalaires M_xTiS_2. Pour chacune de ces phases, les paramètres d'un composé sont également donnés à titre d'exemple.

Il est possible de dresser une systématique structurale générale en prenant appui, d'une part sur la coordinence adoptée par le métal alcalin, d'autre part sur le mode de succession des couches sulfurées. Si on représente par $(BC)_n$ la succession des couches sulfurées dans l'édifice CdI_2 de TiS_2, cette succession se conserve dans $LiTiS_2$ $(P\,\bar{3}\,m\,1)$ devient $(C\,ABC\,AB)_n$ dans une phase I *a* comme $NaTiS_2$ $(R\,\bar{3}\,m)$, et $(BB\,AA\,CC)_n$ dans une phase I *b* comme $KTiS_2$, $RbTiS_2$, $CsTiS_2$ (R 3). Dans une phase I *a*, l'alcalin occupe des sites octaédriques situés entre couches décalées C et A, B et C, A et B. Dans une phase I *b*, il occupe des sites prismatiques entre couches superposables B et B, A et A, C et C. Le titane conserve, dans tous les cas, son environnement octaédrique (entre couches B et C, A et B, C et A en structure I *a*, entre couches C et B, B et A, A et C en structure I *b*). Dans une phase à alcalin « octaédrique » le paramètre *c* croît avec *x*, dans une phase à alcalin « prismatique » il décroît si *x* croît. Des monocristaux de ces phases peuvent être obtenus par réaction entre monocristaux de TiS_2 et solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide. Toutefois, les études par diffraction X dénotent alors une organisation cristalline imparfaite.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) W. Rudorff, *Chimia*, 19, 1965, p. 489.
(2) J. Rouxel, M. Danot et J. Bichon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3930.
(3) J. G. White et H. L. Pinch, *Inorg. Chem.*, 9, n° 11, 1970, p. 2581.
(4) A. Leblanc et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 786.

Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44000 *Nantes.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions de l'acide et de l'anhydride perchlorique purs avec le graphite.* Note (*) de MM. **Hervé Fuzellier** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

$HClO_4$ pur réagit lentement avec le graphite à la température ambiante en donnant le perchlorate de graphite du premier stade et du trioxyde de chlore. Dans les mêmes conditions Cl_2O_7 détonne; mais l'action de sa vapeur diluée d'air suivie de celle du liquide vers — 20°C conduit au composé inédit du premier stade $C_{12}Cl_2O_7$, bleu intense. Sa dissociation spontanée donne les composés de stades supérieurs, noirs, la distance interplanaire variant de 7,96 à 7,70 Å.

L'insertion dans le graphite de l'acide perchlorique dilué sous l'action d'oxydants chimiques est bien connue [8] et peut être aussi réalisée par voie électrochimique [10]. Une recherche d'ensemble sur l'insertion d'oxydes minéraux [[3], [4]] et d'acides oxygénés purs nous a amené à étudier l'action sur le graphite de l'acide et de l'anhydride perchlorique anhydres, préparés selon les méthodes de Potier [7] et coll. [[5], [6]].

$HClO_4$ pur forme en 2 h environ, à la température ambiante, le perchlorate de graphite du premier stade, bleu à reflets métalliques dans lequel le rapport C/ClO_4 est voisin de 8,3, tandis que dans l'acide en excès se développe une coloration rouge sang traduisant la formation de trioxyde de chlore. La réaction peut s'écrire sous la forme suivante en tenant compte du degré d'ionisation de l'acide [1] :

$$24,9\ C_{(g)} + 4\ HClO_4 \rightarrow C_{24,9}^{+}\ ClO_4^{-},\ 2\ HClO_4 + ClO_3 + H_2O.$$

La distance interplanaire mesurée à l'aide des rayons X a une valeur de 7,85 Å légèrement inférieure à celle obtenue [8] avec l'acide dilué, soit 7,94 Å.

La réaction de l'acide perchlorique est comparable à celle de l'acide nitrique qui à — 20°C donne un nitrate bleu du premier stade avec un rapport C/NO_3 voisin de 5 en même temps qu'il se forme du dioxyde d'azote.

Si $HClO_4$ liquide s'insère progressivement, Cl_2O_7 détonne au contact du graphite. L'insertion peut néanmoins être réalisée de façon ménagée. L'action de la vapeur diluée dans l'air sec sur des échantillons de pyrographite PGCCL [11] conduit à un composé noir du deuxième stade de formule $C_{12}Cl_2O_7$; en condensant, vers — 20°C, Cl_2O_7 sur ce produit on aboutit au composé du premier stade $C_{12}Cl_2O_7$ coloré en bleu intense. Ce composé se dissocie lentement à la température ambiante : en 24 h on observe le passage par les stades 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Comme pour les perchlorates de graphite, la distance interplanaire varie légèrement suivant le stade : 7,96 Å pour le premier stade, 7,78 Å pour le deuxième, 7,70 Å pour les stades supérieurs. Les produits d'insertion préparés [2] à partir de Cl_2O_7 dissous dans le tétrachlorure de carbone sont du 6e ou 7e stade.

Sous l'effet d'une brutale élévation de température, les composés du premier et du deuxième stade explosent violemment, cette explosion a d'ailleurs été observée en l'absence de toute cause apparente. Le résidu noir présente les raies de diffraction du graphite, mais celui-ci semble partiellement désorganisé; au microscope électronique ($\gamma = 25\,000$), on observe des paquets de feuillets « chiffonés » transparents. La surface spécifique des échantillons exfoliés, voisine de 230 m^2/g, selon les mesures d'absorption de krypton effectuées par M. Thomy [9] correspond à des empilements de feuillets d'épaisseur moyenne 30 à 40 Å.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) S. Aronson, S. Lemont et J. Weiner, *Inorg. Chem.*, 10 (6), 1971, p. 1296.
(2) H. P. Boehm et J. N. Meussdoerffer, *Carbon*, 9-4, 1971, p. 521.
(3) H. Fuzellier, A. Herold et M. Bagouin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1074.
(4) H. Fuzellier et A. Herold, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 607.
(5) A. Masherpa, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.
(6) A. Pavia, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5118.
(7) A. Potier, Laboratoire des Acides minéraux, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, 34000 Montpellier.
(8) W. Rudorff et U. Hofmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 1.
(9) A. Thomy, Centre de Cinétique physicochimique, route de Vandœuvre, 54600 Villers-les-Nancy.
(10) Ubbelohde, Bottomley, Parry, Young, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5674.
(11) PGCCL : Pyrographite « Carbone Lorraine » recuit sous pression.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Décharge catalytique de l'hydrogène au cours de la réduction polarographique du titane IV en milieu chlorhydrique et présence de glycérol.* Note (*) de Mme **Chantal Liégeois**, présentée par M. Georges Champetier.

Le potentiel de demi-vague et l'intensité de la vague catalytique de l'hydrogène diminuent linéairement en fonction de la concentration en glycérol des solutions à un pH donné, dans la zone des pH compris entre 3,0 et 5,0.

Les polarogrammes obtenus par réduction à l'électrode à gouttes de mercure des solutions chlorhydriques de titane IV présentent deux vagues mal séparées [(1), (2)] (*fig.* 1). Leurs hauteurs dépendent à la fois du pH et de la concentration en titane des solutions. La première des vagues, A,

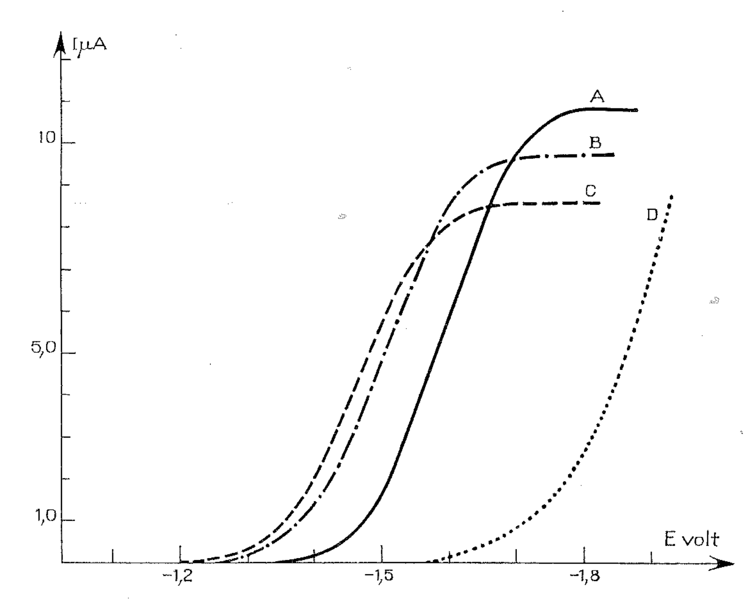


Fig. 1. — Exemple de courbes intensité-potentiel : à pH 3,05 (A) NH_4Cl seul, (B) avec 7,80 g de glycérol dans 100 ml de solution; (C) avec 14,72 g de glycérol dans 100 ml de solution; à pH 5,1 (D) NH_4Cl seul.

est relative à la réduction du titane tétravalent en titane trivalent qui se fait avec transfert d'un électron (3). La seconde vague, B, est attribuée à la décharge catalytique de l'hydrogène; cette décharge se produit normalement vers — 1,6 V quand on effectue les mesures de potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturé (4).

Les conditions expérimentales de notre travail ont été précisées antérieurement ([5]). L'évolution de la vague B peut être suivie facilement en présence de glycérol lorsque le pH des solutions est compris entre 3,0 et 5,0. L'addition du triol empêche la précipitation de l'hydroxyde de titane ([4]). Les vagues A et B sont alors bien séparées l'une de l'autre car le potentiel de demi-vague de A se déplace fortement vers les potentiels positifs quand la concentration en glycérol des solutions augmente. Par ailleurs, on évite la zone des pH très acides auxquels la décharge de l'hydrogène est si rapide et si importante qu'elle masque partiellement

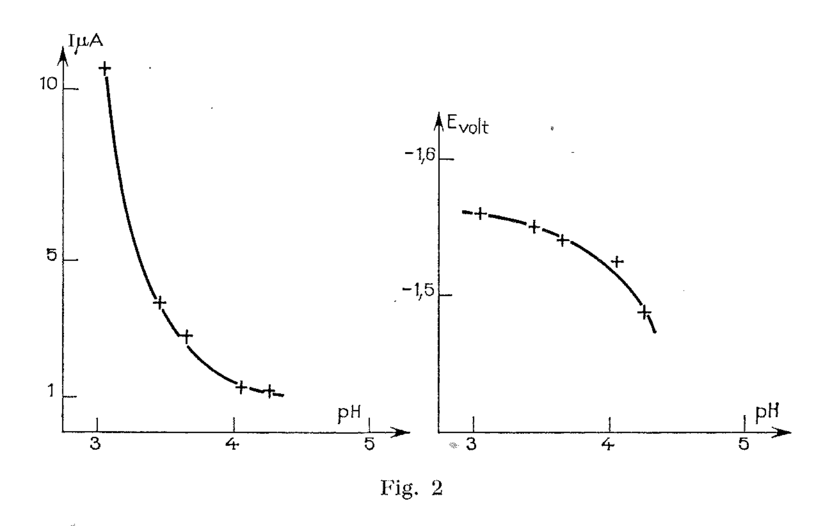


Fig. 2

l'électroréduction de Ti IV en Ti III. La limite supérieure de pH est imposée par l'électrolyte support, le chlorure d'ammonium 0,1 M (*fig.* 1).

Nous avons constaté que l'addition de glycérol modifie le potentiel de demi-vague et la hauteur de la vague B.

Les variations sont linéaires dans les deux cas :

— $\Delta E_{1/2} = 0{,}100$ mV quand on introduit 15 g de glycérol dans 100 ml de solution, ceci aussi bien à pH 3,05 qu'à pH 4,10;

— $\Delta I = 2{,}0\ \mu A$ à pH 3,05 tandis que $\Delta I = 0{,}5\ \mu A$ à pH 4,10 pour la même addition de triol, soit pour Δ [glycérol] = $1{,}63_5$ mole.l^{-1}.

Si l'on extrapole les droites $E_{1/2} = f$ ([glycérol]) ou $I = f$ ([glycérol]) aux concentrations nulles en glycérol, on constate que l'augmentation du pH provoque :

— un déplacement du potentiel de demi-vague vers les potentiels positifs;

— une rapide diminution de l'intensité de courant (*fig.* 2).

Ceci infirme le caractère catalytique de la décharge des ions H^+ si l'on se rapporte à la définition d'une vague catalytique ([6]) : « le produit qui

intervient dans la réaction à l'électrode réagit chimiquement avec un des composants de la solution pour régénérer partiellement le dépolarisant initial ». En effet, les ions H^+ participent au recul d'hydrolyse de l'ion $Ti(OH)^{3+}$ en $Ti(OH)_2^{2+}$ suivant l'équilibre

$$Ti(OH)^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_2^{2+} + H^+,$$

recul d'hydrolyse qui dépend d'ailleurs de la quantité de glycérol introduite dans les solutions. Si on augmente la concentration en glycérol, l'équilibre est déplacé au profit de $Ti(OH)^{3+}$ et la concentration en ions H^+ de la solution décroît d'où la diminution d'intensité de la vague B.

Simultanément, la vague A acquiert un caractère cinétique puisque la réduction de $Ti(OH)^{3+}$ en $Ti(OH)^{2+}$ dépend de la vitesse à laquelle l'équilibre ci-dessus est déplacé et ceci, bien que la vague A semble apparemment contrôlée par la diffusion ([2]). Le titane se comporte, par exemple, de façon analogue au cours de sa polarographie en présence d'hydroxylamine ([3]). Les modifications de structure de la double couche consécutives aux caractères cinétique et catalytique des vagues expliquent que celles-ci se déplacent vers les potentiels positifs par addition de glycérol.

(*) Séance du 26 mars 1973.

([1]) Zeltzer, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1932, p. 319.
([2]) C. Liégeois, *J. Chim. Phys.*, 1969, p. 1416.
([3]) M. Peter, T. E. Neal, R. L. Mc Neely et R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 1973, p. 32.
([4]) L. Meites, *Polarographic technics*, 2e éd., Interscience Publishers, New-York.
([5]) C. Liégeois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4081.
([6]) S. G. Mairanovskii, *Catalytic and kinetic waves in polarography*, Plenum Press, New-York, 1968.

Laboratoire de Chimie 12,
Université de Paris VI,
9, *quai Saint-Bernard*,
75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le trithiocarbonate de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. **Michel Robineau** et **Daniel Zins**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du trithiocarbonate de tétraméthylammonium pur. Conditions de stabilité. Spectres Debye-Scherrer et infrarouge du sel anhydre.

Les spectres infrarouges des trithiocarbonates alcalins, en principe anhydres, et des mêmes sels surement hydratés, ne présentent pas de différences significatives [1]. Compte tenu de l'hygroscopicité prononcée de ces composés, sel de césium compris, on peut se demander si le spectre enregistré d'un échantillon supposé anhydre n'est pas, en réalité, celui d'un sel au moins partiellement hydraté. Nous avons donc cherché à préparer un trithiocarbonate d'un cation monovalent moins sensible à l'humidité afin de pouvoir garantir son maintien à l'état anhydre pendant la prise des spectres. Le choix s'est porté sur le cation tétraméthylammonium $(TMA)^+$.

Les méthodes utilisées pour la préparation et l'analyse chimique consistent en une adaptation au cas particulier du cation $(TMA)^+$ de celles qui ont donné satisfaction avec les alcalins [2]. Le solvant retenu est le méthanol dans lequel on prépare dans un premier temps l'hydroxyde de tétraméthylammonium suivant :

$$2\,(TMA)\,I + Ag_2O + 2\,CH_3OH \rightarrow 2\,(TMA)\,OH + \underline{2\,AgI}\downarrow + (CH_3)_2O\uparrow$$

Un barbotage d'hydrogène sulfuré forme, en solution, le sulfure (TMA) HS qui est transformé en trithiocarbonate par le sulfure de carbone ajouté en excès. Le trithiocarbonate est précipité de la solution par addition progressive d'une quantité convenable d'éther éthylique. En raison de la fragilité relative du produit de réaction et de la sensibilité à l'oxygène et à l'humidité des produits intermédiaires, surtout (TMA) HS, toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'azote.

Le diagramme Debye-Scherrer (tableau I) du solide rose isolé après séchage sous vide, de formule $(TMA)_2CS_3$ d'après les résultats de l'analyse chimique, révèle une très bonne cristallinité pour un trithiocarbonate. Le solide $(TMA)_2CS_3$ est stable jusqu'à 80°C sous vide, 100°C sous une atmosphère d'azote. Il est insensible à l'oxygène sec dans son domaine propre de stabilité thermique. A 20°C il est inerte à la vapeur d'eau exempte d'oxygène sous des tensions de vapeur inférieures à 4,4 mm de mercure. Il est donc notablement plus facile à préserver d'une hydratation que les trithiocarbonates alcalins.

TABLEAU I

Spectre Debye-Scherrer de $(TMA)_2CS_3$

θ	d (Å)	I_r	θ	d (Å)	I_r
6,25........	7,075	100	13,90........	3,229	–
6,40........	6,910	58	14,10........	3,161	–
7,70........	5,748	75	14,30........	3,118	45
9,10........	4,870	–	15,00........	2,976	–
9,85........	4,502	35	15,55........	3,873	30
10,05........	4,414	40	15,80........	2,829	30
10,60........	4,187	–	16,25........	2,752	–
11,75........	3,780	80	16,80........	2,665	–
12,05........	3,690	35	19,30........	2,330	–
12,55........	3,545	25	19,90........	2,263	–
13,00........	3,424	–	21,70........	2,083	–
13,25........	3,360	–			

Le spectre d'absorption infrarouge du solide $(TMA)_2CS_3$ a été relevé entre 400 et 4 000 cm^{-1} sur un appareil à double faisceau (« Perkin-Elmer » 337), par la technique des pastilles de bromure de potassium. L'attribution des bandes et l'interprétation du spectre procèdent par comparaison avec les données relatives d'une part au cation $(TMA)^+$ et aux résultats connus pour les halogénures de tétraméthylammonium solides, d'autre part à l'anion CS_3^{2-} et aux résultats connus pour les trithiocarbonates alcalins.

En effet, toutes les bandes du spectre peuvent être attribuées soit à l'anion soit au cation.

1. BANDES DUES AU CATION. — L'étude théorique de l'édifice (TMA) relevant du groupe ponctuel de symétrie T_d a amené Siebert [3] à envisager sept vibrations de la classe F_2 actives en infrarouge et triplement dégénérées. Utilisant ces données, Bottger et Geddes [4] ont discuté les spectres des halogénures de tétraméthylammonium solides. Le dédoublement qu'ils constatent pour certaines bandes dégénérées, et l'apparition de bandes de la classe F_1 en principe inactives en infrarouge, dénotent un abaissement de symétrie du cation explicable par sa présence dans un réseau cristallin appartenant au système quadratique.

Avec le trithiocarbonate de tétraméthylammonium, nous ne constatons ni levée de dégénérescence, ni apparition de bandes en principe inactives. Les sept bandes manifestées correspondent au sept vibrations prévues par Siebert (tableau II).

2. BANDES DUES A L'ANION. — L'étude théorique de l'ion de configuration plane CS_3^{2-} montre qu'il faut s'attendre à trois vibrations fondamentales actives en infrarouge [5] :

ν_2 : vibration de déformation hors du plan;
ν_3 : » de valence C—S asymétrique, dégénérée;
ν_4 : » de déformation dans le plan.

La vibration de valence C—S symétrique est inactive.

TABLEAU II

Fréquences fondamentales (en cm^{-1}) *de l'ion* $(CH_3)_4N^+$ *observées dans* $[(CH_3)_4N]_2CS_3$

Fréquences		Attributions	Intensité relative
ν_{13}..........	2 995	Vibration de valence asymétrique de CH_3	F
ν_{14}..........	2 930	» » » symétrique de CH_3	tf
ν_{15}..........	1 485	» » déformation asym. de CH_3	F
ν_{16}..........	1 400	» » » sym. de CH_3	tf
ν_{17}..........	1 290	» » rotation de CH_3	f
ν_{18}..........	952	» » valence C—N	tF
ν_{19}..........	455	» » déformation C—N	f

(Numération et attributions des bandes sont celles adoptées par Siebert.)

Les spectres des trithiocarbonates alcalins et de leurs hydrates révèlent systématiquement, pour la bande correspondant à ν_3, un épaulement plus ou moins important devant traduire une levée de dégénérescence. De plus, une bande correspondant à la vibration en principe inactive ν_1 apparait sur tous les spectres sauf sur celui du sel de sodium anhydre. Notons que la fréquence ν_4 se situe en dehors du domaine exploré, et que la bande de faible intensité qui apparait à 810 cm^{-1} avec les différents trithiocarbonates examinés, y compris le nôtre, est considérée comme une combinaison $\nu_4 + \nu_1$.

En ce qui concerne la région du spectre du trithiocarbonate de tétraméthylammonium qui a été explorée, deux vibrations fondamentales de l'anion se signalent par des bandes d'absorption : ν_2 à 510 cm^{-1} et ν_3 à 890 cm^{-1} ; la bande correspondant à ν_1 n'apparaît pas et la bande correspondant à ν_3 est parfaitement symétrique.

Par conséquent dans le solide $(TMA)_2CS_3$, l'anion se manifeste avec une symétrie très proche de celle, D_{3h}, qu'on attribue au groupement CS_3 isolé idéal, le cation manifeste une symétrie plus élevée que dans les halogénures de tétraméthylammonium solides.

Le spectre infrarouge de l'hydrate $(TMA)_2CS_3$, 3,5 H_2O, dont le domaine d'existence à 20°C s'étend de 4,4 à 8 mm de mercure (2), révèle pour les ions en présence un degré moindre de « liberté » que dans le sel anhydre. Les bandes d'absorption attribuables au cation se présentent comme dans le cas des halogénures solides, avec levée de certaines dégénérescences et apparition des bandes nouvelles. En ce qui concerne l'anion, on note l'apparition de la bande correspondant à ν_1 et une dissymétrie marquée de celle correspondant à ν_3 comme pour les trithiocarbonates alcalins hydratés.

Tout cela peut s'interpréter soit par des considérations de symétrie comme dans le cas des halogénures solides, soit par une solvation des ions

par l'eau dont les fréquences d'absorption indiquent d'ailleurs un certain degré de liaison (3 400 cm^{-1} pour ν_{OH}; 1650 cm^{-1} pour δ_{OH}), soit par les deux phénomènes conjugués. Quoi qu'il en soit, les différences entre les spectres du solide $(TMA)_2CS_3$ effectivement anhydre et de son hydrate sont nettement mis en évidence.

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) PHILIPPOT, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 643.
(2) ROBINEAU, *Thèse de 3e cycle*, Paris VI, novembre 1972.
(3) SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 273, 1953, p. 161.
(4) BOTTGER et GEDDES, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1701.
(5) GATTOW, KREBS et MÜLLER, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1532.

Laboratoire de Chimie II,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,* Tour 54,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude conductimétrique du sesquioxyde d'antimoine fondu.* Note (*) de MM. **Nézih Zenaïdi**, **Robert Renaud** et **François-André Josien**, présentée par M. Gaston Charlot.

Cette étude qui porte sur la variation de la conductibilité électrique du sesquioxyde d'antimoine fondu, en fonction d'additions d'oxyde de calcium, met en évidence une association soluté-solvant de composition CaO, 20 Sb_2O_3.

Elle permet aussi de différencier les antimonites, antimoniates et antimoni-antimoniates de calcium selon leur influence sur la conductibilité du sesquioxyde fondu.

Dans le cadre de nos recherches sur les oxydes fondus, il nous a paru intéressant de comparer l'action des oxydes MgO et CaO ainsi que celle des antimonites et antimoniates de calcium sur les propriétés conductimétriques du sesquioxyde d'antimoine fondu.

L'étude du milieu fondu est faite en suivant les variations de la conductibilité électrique, en fonction des additions de soluté; les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareillage semblable à celui mis au point pour nos précédents travaux [(1), (2)] : composé d'une cellule en silice et d'électrodes en platine, il permet de travailler sous atmosphère d'argon rigoureusement pur et sec. Afin d'éviter tout risque d'oxydation du solvant, les mélanges sont préparés à l'état de poudre, aucune addition de soluté n'étant faite directement dans le milieu fondu.

1. Additions des oxydes MgO et CaO. — L'addition de MgO n'entraîne aucune variation de la conductibilité électrique de Sb_2O_3 fondu.

Par contre, avec CaO, elle augmente jusqu'à une proportion de 0,05 mole de CaO par mole de Sb_2O_3 (*fig.* 1). Cette augmentation de la conductibilité du milieu milite en faveur de la dissociation de CaO en ions Ca^{++} et O^{--} (type *a*), ou, plus vraisemblablement, en faveur de l'équilibre

$$[Sb_2O_3Ca]^{++} + O^{--} \rightleftharpoons Ca^{++} + [Sb_2O^4]^{--} \quad \text{(type } b\text{)}.$$

A partir de 0,05 mole de CaO par mole de Sb_2O_3, la conductibilité du milieu diminue brusquement. Cette concentration, pour laquelle le phénomène est observé, est fixe, quelle que soit la température d'expérience. On peut donc envisager la présence d'une association soluté-solvant de composition CaO, 20 Sb_2O_3, qui, par sa formation, diminue l'ionisation du milieu.

2. Additions de métaantimonite et de métaantimoniate de calcium. — L'addition de métaantimonite $CaSb_2O_4$ augmente la conductibilité de Sb_2O_3 fondu, mais la valeur de celle-ci reste toujours légèrement supérieure, à teneur égale, à celle obtenue dans le cas de CaO. Ceci implique que $CaSb_2O_4$ dissout dans Sb_2O_3 fondu a un comportement propre, conforme

à la dissociation du type (*b*) indiquée précédemment, et qu'il ne subit pas une simple dissociation du type CaO, Sb_2O_3.

A partir d'une concentration de 0,052 mole de $CaSb_2O_6$ par mole de sesquioxyde, il y a, comme dans le cas de CaO, diminution de la conductibilité du milieu, par formation de l'association de composition CaO, 20 Sb_2O_3.

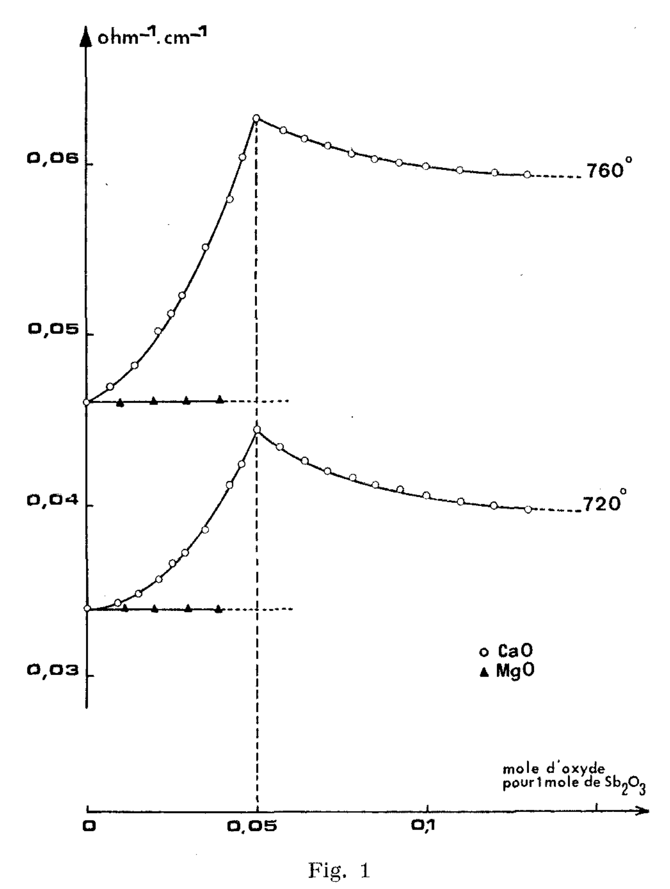


Fig. 1

L'addition de l'antimoniate $CaSb_2O_6$ dans Sb_2O_3 fondu entraîne une diminution de la conductibilité électrique du milieu, inférieure toutefois à celle provoquée par l'apport d'ions Sb^{5+} (²). La valeur obtenue (*fig.* 2) est inférieure à celle attendue d'après la loi d'additivité de Kohlrausch; $CaSb_2O_6$ a donc un comportement particulier dû à la présence des ions $[Sb_2O_6]^{--}$, avec prépondérance d'associations entre les ions Sb^{5+} (ou de groupements ioniques formés à partir de ces ions) et les ions du solvant.

La conductibilité décroît fortement à partir d'une concentration de 0,05 mole de $CaSb_2O_6$ par mole de Sb_2O_3. On retrouve, à l'abscisse de

ce changement de pente, les proportions qui correspondent à la formation de l'association CaO, 20 Sb_2O_3, formation qui contribue aussi à diminuer l'ionisation du milieu.

3. ADDITIONS DU COMPOSÉ $Ca_4Sb_8O_{23}$. — Ce composé, que l'on peut écrire $Ca_4Sb^{III}Sb^{V}_7O_{23}$, est un composé mixte comportant les deux

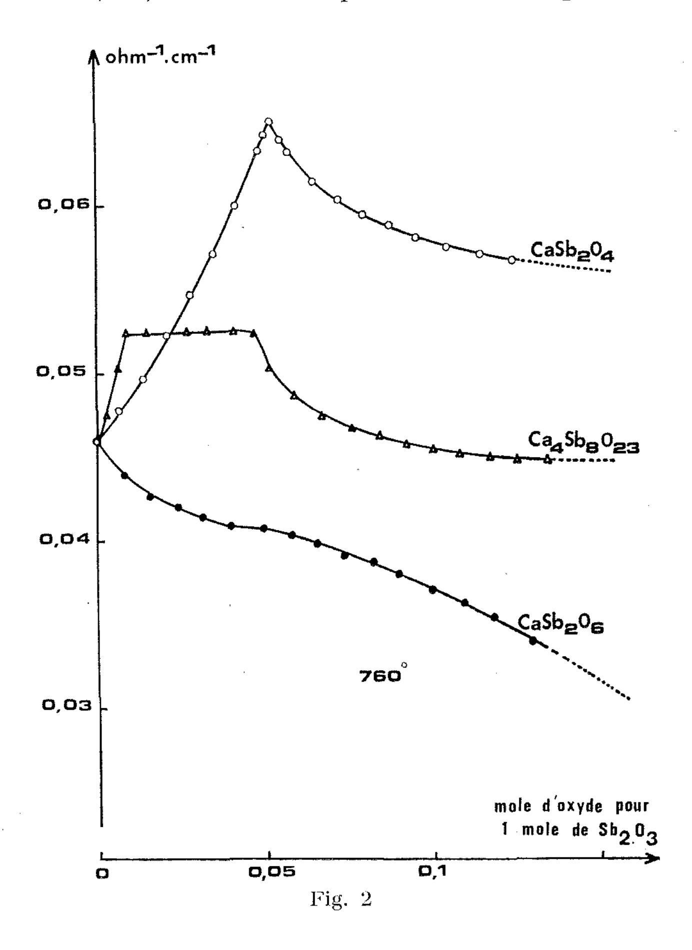


Fig. 2

valences Sb^{III} et Sb^{V} de l'antimoine. Il est obtenu par oxydation ménagée de $CaSb_2O_4$ à 550° (³). L'addition de cet antimoni-antimoniate de calcium dans Sb_2O_3 fondu montre trois parties distinctes dans la courbe de variation de la conductibilité.

Jusqu'à la proportion de 0,01 mole de $Ca_4Sb_8O_{23}$ par mole de Sb_2O_3, la conductibilité électrique croît, plus rapidement que lors des additions de CaO et de $CaSb_2O_4$: il semble donc que, pour de faibles concentrations, les produits de dissociation de la partie du composé contenant les ions Sb^{3+} ne forment que peu d'associations avec le solvant, ce qui permet un bilan

exceptionnellement positif, et confère à ce composé un comportement très caractéristique.

Entre 0,01 et 0,05 mole de $Ca_4Sb_8O_{23}$ par mole de Sb_2O_3, la conductibilité reste constante et, dans cet intervalle de concentration, le composé réagit comme un composé mixte. Les ions antimonite qui provoquent l'accroissement de la conductibilité et les ions antimoniate qui provoquent sa diminution compensent leurs actions. Ainsi, le bilan ionique n'est pas modifié.

Enfin, nous retrouvons encore, pour les proportions correspondant à la formation de l'association CaO, 20 Sb_2O_3, la chute caractéristique de la conductibilité.

Cette étude a mis en évidence des phénomènes qui permettent une différenciation rapide des antimonites, antimoniates ou antimoni-antimoniates de calcium, par simple mesure conductimétrique en milieu de Sb_2O_3 fondu.

Mais, la présence simultanée de ces différentes associations dans le milieu fondu réactionnel n'a pas permis de mettre au point une méthode d'analyse quantitative.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) R. RENAUD, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 663.
(2) N. ZÉNAÏDI, R. RENAUD et F.-A. JOSIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 795.
(3) N. ZÉNAÏDI, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Paris, 1972.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Corrélation entre l'activité anti-hypertensive et la structure des* 2 H-*benzothiadiazine*-1.2.4 *dioxides*-1.1. *Analyse comparative des traitements paramétriques et topologiques.* Note (*) de

Mme **Antoinette Aranda**, présentée par M. Georges Champetier.

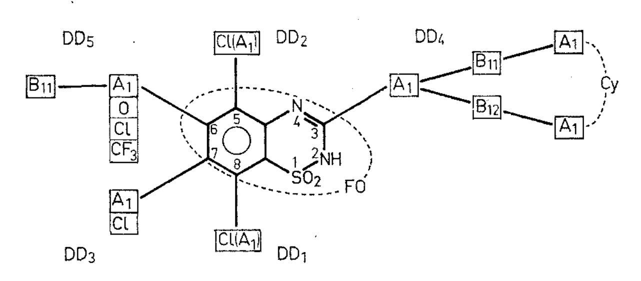
Le calcul de l'activité anti-hypertensive d'une population de 2 H-benzothiadiazine-1.2.4 dioxides-1.1 a été effectué à l'aide de la méthodologie DARC-PELCO qui exprime la Perturbation progressive d'Environnements Limités Concentriques Ordonnés (PELCO). Les résultats sont présentés d'un point de vue analytique et prédictif et comparés à ceux obtenus par Topliss et Yudis à partir de l'utilisation des constantes de substituants (σ et π).

L'activité anti-hypertensive des 2 H-benzothiadiazine-1.2.3 dioxides-1.1 est analysée par la méthode DARC-PELCO (Perturbation d'Environnements Limités Concentriques et Ordonnés) [(1), (2), (3)]. Les résultats obtenus sont discutés comparativement à ceux proposés par Topliss et Yudis (4) dans une approche par constante de substituants (5).

La théorie de Topologie-Information du système DARC a conduit à proposer différentes méthodes dont la méthode DARC-PELCO. Cette méthode exprime la perturbation progressive d'un ensemble d'atomes constitués en environnements limités concentriques et ordonnés à partir d'un foyer FO. Les différents sites perturbateurs sont localisés par une coordonnée topologique invariante à la fois dans un composé particulier et dans l'empreinte de la population étudiée. Grâce à la notion d'ELCO (Environnement Limité Concentrique Ordonné), il est possible de définir une *différentielle topologique* et de lui associer une *différentielle d'information* qui traduit l'effet de substitution d'un site *compte tenu de sa position dans l'empreinte de la population.* Ces contributions ne sont additives que dans le cadre de la population organisée étudiée et expriment la participation du site pertubateur à l'information globale.

Pour traduire en terme de perturbations de site l'activité antihypertensive des 2 H-benzothiadiazine-1.2.4 dioxide-1.1, nous avons sélectionné 25 composés ($\mathfrak{X}_{25}$, tableau I) parmi les deux ensembles d'analogues étudiés par Topliss et Yudis. Ces composés sont inclus dans l'empreinte de la population présentée sur la figure; ils ont été choisis de telle sorte que chaque site de l'environnement soit occupé au moins deux fois afin que les tests statistiques soient significatifs. Le domaine couvert par cette population est de 3,89 unités logarithmiques à partir d'une origine située à 0,28 [$\mathcal{O}$: 0,28 (3,89)].

Dans cette Note préliminaire nous avons simplifié la présentation en donnant non pas la contribution spécifique de chaque site perturbateur (ps) mais l'enveloppe des six directions de développement estimée à partir des différents ps. En 3 (DD_4), l'ensemble des sites du cyclopentyle contribue pour 34 % à l'activité globale du domaine $\mathcal{D}$; en 6 (DD_5), CF_3 participe pour 37 % de $\mathcal{D}$; Cl en 5 est négligeable, en 7 et 8, il contribue pour 27 et 10 % de $\mathcal{D}$. Ces différents pourcentages mettent en évidence un écart à l'additivité stricte de 8 % résultant d'une interaction inter-direction de développement entre atomes non liés. Cette interaction réduit la contribution de DD_3 en présence de DD_1 à 18 % du domaine $\mathcal{D}$ global.



Empreinte de la population des 2 H-benzothiadiazines-1.2.4 dioxide-1.1.

L'ensemble des valeurs, expérimentales et calculées par la méthode DARC-PELCO, est présenté sur le tableau I ainsi que les résultats obtenus par Topliss et Yudis par application des relations (1) et (2) (tableau I). Nous avons calculé que lorsque les 20 composés (10 de $\mathcal{T}_1$, 10 de $\mathcal{T}_2$, tableau I) substitués en 3, 6, 7 sont corrélés avec la relation (1), l'erreur moyenne est de 0,20; pour les 15 composés de $\mathcal{T}_2$ corrélés avec la relation (2), l'erreur moyenne est de 0,17. Pour $\mathcal{T}_{25} = \mathcal{T}_1$ et $\mathcal{T}_2$ une seule relation DARC-PELCO exprime l'activité; l'erreur moyenne est de 0,07.

Ce traitement, qui permet l'identification de chaque contribution de site en fonction de sa *localité* et de son environnement, ne conduit pas pour autant à un nombre de paramètres supérieurs à celui des traitements paramétriques. En effet, dans ces traitements, l'activité est décomposée en deux effets indépendants (transport et réactivité) exprimés à partir de contributions de groupe (π, σ, E_S, etc). Topliss et Yudis, ne disposant d'aucune valeur de π et σ adaptée aux systèmes hétérocycliques, ont préalablement déterminé les coefficients de partage (66 déterminations) [6] et les valeurs de σ [7] adaptées à l'appréhension des effets de substituants sur les benzothiadiazines, ce qui augmente d'autant le nombre de paramètres.

De plus, nous mettons en évidence par notre traitement une *interaction non négligeable* entre les substituants en 7 (A_1 sur DD_3) et le chlore en 8.

TABLEAU I

Comparaison des activités observées et calculées selon :

— *Traitement Hansch* (sélection des résultats obtenus par Topliss et Yudis) :

Relation (1) : $A = 0,42 + 1,28\,\pi_{R_{6-7}} + 0,72\,\pi_{R_3} - 0,19\,\pi^2_{R_3}$
($r = 0,91$ — er. stand. 0,35), nb. comp. 33.

Relation (2) : $A = 0,92 + 0,62\,\pi_{R_{6-7}} + 0,44\,\sigma_{R_{6-7}}$,
($r = 0,91$ — er. stand. 0,29), nb. comp. 29.

— *Méthode DARC-PELCO* (3) ($r = 0,996$ — er. stand. 0,1), test d'Exner 0,16.

	2 H-benzothiadiazine-1.2.4 dioxides 1.1 substitués ($\mathcal{T}_{25}$)	Traitements paramétriques					Traitement topologique	
		A obs.	Cal. (1)	|ΔA|	Cal. (2)	|ΔA|	Cal. (3)	|ΔA|
$\mathcal{T}_1$	Cl-6	1,43	1,57	0,14	–	–	1,37	0,06
	n Pr-3, Cl-6	2,25	2,11	0,14	–	–	2,30	0,05
	i Pr-3, Cl-6	2,01	2,08	0,07	–	–	2,07	0,06
	i Bu-3, Cl-6	2,38	2,22	0,16	–	–	2,43	0,05
	$(Et)_2$—CH—3, Cl-6,7	3,47	3,40	0,07	–	–	3,47	0,00
	Cyclopentyl-3, Cl-6,7	3,74	3,41	0,33	–	–	3,75	0,01
	Cyclopentyl-3, CF_3-6, Cl-7.	4,17	3,92	0,25	–	–	4,15	0,02
	i Bu-3, Cl-6, Cl-7	3,59	3,37	0,22	–	–	3,48	0,11
	Et-3, Cl-7	2,05	1,94	0,11	–	–	1,99	0,06
	H-3, 6, 7	0,28	0,42	0,14	–	–	0,33	0,05
$\mathcal{T}_2$	Me-3	0,41	0,52	0,11	0,90	0,49	0,60	0,19
	Me-3, Cl-7	1,83	1,68	0,15	1,81	0,02	1,67	0,16
	Me-3, Cl-6	1,70	1,67	0,03	1,85	0,15	1,65	0,05
	Me-3, 6	1,07	1,10	0,01	1,13	0,06	1,07	0,00
	Me-3, Méthoxy-6	1,75	0,87	0,88	1,13	0,62	1,65	0,1
	Me-3, CF_3-6	2,02	2,20	0,18	2,29	0,27	2,05	0,03
	Me-3, CF_3-6, Cl-7	3,13	3,35	0,22	3,20	0,07	3,11	0,02
	Me-3, Et-6	1,52	1,75	0,23	1,45	0,07	1,52	0,00
	Me-3, Méthoxy-6, Cl-7	2,63	2,03	0,60	2,75	0,12	2,72	0,09
	Me-3, 7	1,00	1,19	0,19	1,10	0,10	0,99	0,01
	Me-3, Cl-5	0,80	–	–	0,90	0,10	0,60	0,20
	Me-3, Cl-5, 7	1,46	–	–	1,81	0,35	1,66	0,20
	Me-3, Cl-8	0,99	–	–	0,90	0,09	0,99	0,00
	Me-3, Cl-7, 8	1,77	–	–	1,81	0,04	1,68	0,09
	Me-3, Cl-6, 7, 8	2,63	–	–	2,75	0,12	2,72	0,09

Cette interaction défavorable à l'activité masque totalement la contribution du chlore en 8. Ainsi, la contribution du chlore quasi équivalente en position 6 et 7 devient négligeable en position 5. Il apparaît donc que les modèles basés sur une additivité trop stricte ne pourront rendre compte de l'ensemble des résultats.

Enfin, nous pouvons estimer l'activité anti-hypertensive de tous les composés compris dans l'empreinte de la population et déterminer ainsi

directement les composés présentant l'activité maximale (quelques exemples sont présentés sur le tableau II) alors que les traitements paramétriques opèrent par tatonnement et nécessitent toujours la connaissance de π et σ.

TABLEAU II

Exemples d'aptitude prévisionnelle

2 H-benzothiadiazine-1.2.4 dioxides-1.1 substitués	Val. exp.	Val. cal.
Me-3, Cl-6, Cl-7	2,81	2,75
i Pr-3, Cl-6, Cl-7	3,38	3,58
i Pr-3, Méthoxy-6	–	2,63
n Pr-3, Me-6, Cl-7	–	2,98
Cyclopentyl-3, CF_3-6, Cl-7 ,Cl-8	–	4,15

Notons toutefois qu'une population mieux adaptée à la méthode DARC-PELCO aurait permis non seulement une couverture plus étendue et diversifiée du domaine d'activité, mais aussi une ouverture plus grande vers l'aptitude prévisionnelle.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; 264, série C, 1967, p. 348 et 1019; 268, série C, 1969, p. 405.
(2) (*a*) J. E. DUBOIS, *Entropie*, 27, 1969, p. 1; (*b*) J. E. DUBOIS, *J. Chem. Doc.*, février 1973.
(3) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et A. ARANDA, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(4) J. G. TOPLISS et M. D. YUDIS, *J. Med. Chem.*, 15, 1972, p. 394.
(5) C. HANSCH, *Drug Design*, 1, E. J. Ariëns, Academic Press, New York, 1971.
(6) J. G. TOPLISS et M. D. YUDIS, *J. Med. Chem.*, 15, 1972, p. 400.
(7) M. D. YUDIS et J. G. TOPLISS, *voir* (4), note *b*, p. 396.

Laboratoire
de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de cyclopenténones en série hétérocyclique. Utilisation de la réaction d'Ullmann, en vue de la préparation de cyclopenténones en série thiophénique et sélénophénique.* Note (*) de

MM. **Charles Maletras**, **Bernard Decroix**, **Jean Morel** et **Claude Paulmier**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de diverses cyclopenténones fusionnées à des noyaux thiophéniques et sélénophéniques.

En série thiophénique Jordens et coll. ont préparé divers cyclopentadithiophènes ([1]) et cyclopentadithiophénones ([2]). En série sélénophénique nous avons réalisé les synthèses suivantes :

Br
1 X=S, Se
X Br
BuLi
Br
2
X Li
3 CHO
Se Br
Br
X CHOH
4 Br Se
CrO_3
Br Br Se
X C
O 5
Cu
DMF
7 Se
X C
O
Se
X C
O 6

Sur le dérivé lithié **2** (X = S, Se) ([3]) nous faisons agir le formyl-3 bromo-2 sélénophène **3** et nous obtenons l'alcool secondaire bromé **4** (X = S, Se) qui mène, après oxydation chromique, à la cétone bromée

Tableau

Produits	F (°C)	Analyse Calc. %	Analyse Tr. %
6 (X = S)	89	C 45,23	45,1
		H 1,68	1,8
13	112	C 45,23	45,3
		H 1,68	1,9
7 (X = S)	91	C 44,83	44,4
		H 2,50	2,7
7 (X = Se)	98	C 37,52	37,4
		H 2,09	2,3

correspondante **5** (X = S, Se); traité par le cuivre dans le diméthylformamide le composé **5** (X = S) conduit à un mélange de cyclopenténone **6** (X = S) et de cétone débromée **7** (X = S) que l'on sépare par chromatographie sur colonne. Par contre, la cétone bromée **5** (X = Se) ne mène qu'à la cétone débromée **7** (X = Se).

De même que précédemment, le formyl-2 bromo-3 sélénophène **10** (X = Se) ([3]) et le formyl-2 bromo-3 thiophène **10** (X = S) ([4]) réagissent à basse température sur le bromo-3 lithio-4 sélénophène **9** pour donner les alcools secondaires attendus **11** (X = S, Se) qui, oxydés, mènent aux cétones bromées **12** (X = S, Se).

Après reflux de 24 h en présence de Cu et de DMF, le composé **12** (X = S) conduit uniquement à la cyclopenténone recherchée **14**. La cétone bromée **12** (X = Se), par contre, ne mène, dans les mêmes conditions, qu'à la cétone débromée **13**.

Nous rassemblons dans le tableau les analyses centésimales des principaux produits finaux synthétisés.

Les produits **6** et **13** sont également caractérisés par leurs spectres RMN qui montrent la présence de quatre protons hétérocycliques.

L'ensemble de ces travaux fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 19 mars 1973.

([1]) A. Kraak, A. K. Wiersema, P. Jordens et H. Wynberg, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3381.

([2]) P. Jordens, G. Rawson et Hans Wynberg, *J. Chem. Soc.*, C, 1970, p. 273.

([3]) C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1969, p. 2511.

([4]) P. Fournari, R. Guilard et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1967, p. 4115.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut Scientifique
de Haute Normandie,
76130 Mont-Saint-Aignan.

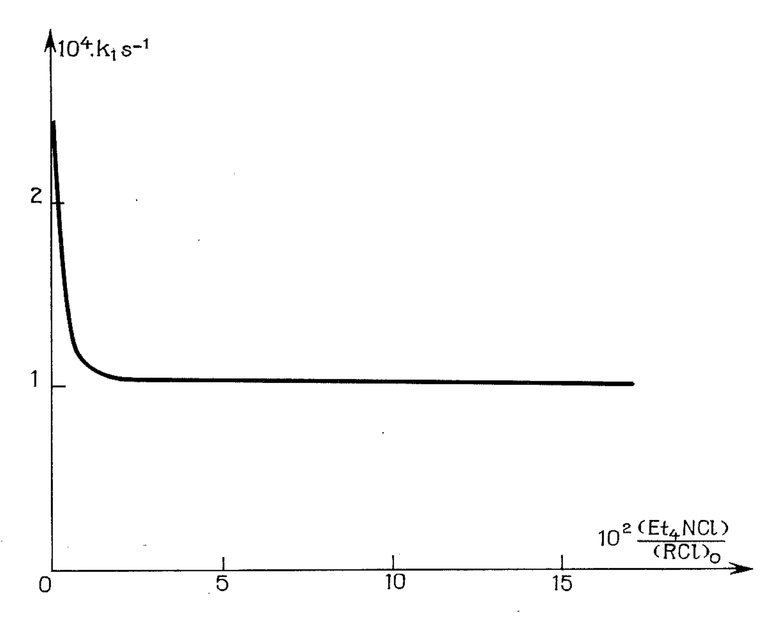
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol : étude de l'effet d'ions communs sur cette réaction.* Note (*) de MM. **Michel Bataille** et **Jean Landais**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude cinétique de la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol en l'absence ou en présence d'ions chlorure est compatible avec un schéma réactionnel suivant lequel les produits obtenus proviendraient, selon les conditions expérimentales, soit d'une paire d'ions, soit d'un carbocation. Le dosage des produits formés au cours du temps paraît confirmer ce schéma : une valeur constante du rapport phénol ortho alcoylé/phénol para alcoylé caractériserait les produits issus directement de la paire d'ions alors qu'une valeur différente et également constante de ce rapport caractériserait les produits formés par l'intermédiaire du carbocation.

La littérature montre un désaccord entre les auteurs qui ont abordé l'étude du mécanisme de l'alcoylation des phénols par les halogénures dans des conditions solvolytiques. Ainsi H. Hart ([1]) propose un mécanisme concerté alors que K. Okamoto ([2]) fait intervenir un carbocation; les conditions expérimentales choisies par les uns et les autres sont cependant très différentes. La variation continue de celles-ci permettrait, peut-être, d'établir un lien entre ces résultats apparemment contradictoires. A propos de l'acétolyse du chlorure de tertiobutyle ([3]), le passage progressif de l'un à l'autre de ces mécanismes a été mis en évidence à partir d'hypothèses déduites de données cinétiques et vérifiées par le dosage des produits formés au cours du temps. Il est possible de rapprocher les propriétés de l'acide acétique et du phénol en tant que solvant (constante diélectrique, pouvoir solvatant), c'est ce qui nous a incités à effectuer dans ce dernier une étude voisine de celle qui avait été faite par l'un de nous dans l'acide acétique ([3]). La solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol a été menée en présence de quantités croissantes de chlorure de tétraéthylammonium. La méthode expérimentale choisie est celle des essais séparés. La cinétique de la réaction a été suivie par le dosage potentiométrique des ions chlorure minéralisés par la réaction solvolytique. La figure ci-après représente la valeur des coefficients de vitesse, calculés pour le premier ordre, en fonction des quantités de sel d'ammonium ajoutés.

Interprétation des données cinétiques. — De longue date ([4]), il est admis que l'existence d'un effet d'ions communs dans une réaction solvolytique implique le passage par un carbocation. Si, cependant celui-ci est le seul intermédiaire possible, la vitesse de solvolyse doit tendre

à s'annuler pour des concentrations suffisantes en ions communs. Dans le cas présent (cf. *fig.*), l'expérience montre que cette vitesse reste constante à partir d'une concentration en chlorure dissociable ajouté, de l'ordre de 2 à 3 % par rapport à la concentration molaire initiale en chlorure de tertiobutyle. En accord avec les hypothèses formulées pour des milieux



Solvolyse du chlorure de tertiobutyle (N/11,25) dans le phénol à 50°C.
Valeurs des constantes de vitesse du premier ordre
en fonction de la concentration en Et_4NCl.

analogues [(3), (5)], les résultats obtenus peuvent s'expliquer par la présence de deux intermédiaires réactionnels : carbocation pour des concentrations en chlorure de tétraéthylammonium inférieures à 2 ou 3 %, paire d'ions pour des concentrations supérieures, suivant le schéma :

$$RCl \rightleftharpoons R^+Cl^- \rightleftharpoons R^+ + Cl^-$$

$$R^+Cl^- \xrightarrow{C_6H_5OH} R(o,p)C_6H_4OH + HCl \qquad R^+ \xrightarrow{C_6H_5OH} R(o,p)C_6H_4OH + HCl$$

schéma analogue à celui proposé pour l'acétolyse du même chlorure (3) et voisin de celui décrit par Winstein (5)pour les effets de sel spéciaux.

Résultats analytiques. — Nous avons effectué un dosage chromatographique des produits formés au cours du temps. Pour chaque point expérimental, la somme des quantités d'ortho et de para-tertiobutyl phénol formés correspond au bilan complet de la réaction au temps considéré. En absence de Et_4NCl, le rapport entre les quantités de ces isomères est voisin de 2, l'introduction progressive d'ions communs fait croître ce rapport jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 2,6 (*cf.* tableau).

Tableau

Valeurs des rapports d'alcoylation en fonction de la concentration en Et_4NCl

$10^2 \frac{Et_4NCl}{RCl_0}$	0	0,25	2	5,5	17
Valeurs des rapports d'alcoylation	1,97	2,29	2,58	2,66	2,64

Il est intéressant de noter l'analogie qui existe entre le comportement cinétique et l'évolution du rapport d'alcoylation, ces deux facteurs varient jusqu'à atteindre simultanément des valeurs limites pour une teneur en sel d'ammonium de l'ordre de 3 %. Les mesures des rapports d'alcoylation n'auront de sens que si les isomères ne se transposent pas : des essais de transposition de phénol ortho alcoylé en phénol para alcoylé ont été faits, ils s'avèrent négatifs dans les conditions de l'expérience.

L'existence de valeurs constantes au cours du temps, pour les rapports d'alcoylation, mais différentes selon les conditions expérimentales, suggère l'intervention de deux chemins réactionnels différents suivant ces conditions. L'étude analytique paraît donc confirmer le schéma proposé au paragraphe précédent. L'augmentation du rapport d'alcoylation en présence de Et_4NCl implique que la formation du dérivé ortho est moins ralentie par les ions chlorure que celle de l'isomère para. En accord avec les conclusions de Hart ([6]) sur la solvolyse dans le phénol du chlorure d'α-phénéthyle, cette remarque suggère la possibilité d'obtenir, au moins partiellement, le dérivé ortho par l'intermédiaire d'un mécanisme concerté à six centres : l'une des molécules de phénol qui solvate la paire d'ions se substituerait à l'atome de chlore par le mécanisme précité, l'isomère para provenant, quant à lui, uniquement d'un processus polymoléculaire.

Les résultats qui viennent d'être commentés ont permis d'établir une corrélation entre les données cinétiques et le dosage des produits formés. Dans le but de confirmer celle-ci et peut-être de l'utiliser comme critère de mécanisme pour ce type de réaction, nous étendons l'étude de cette solvolyse à d'autres conditions expérimentales (solvants mixtes, effets de sel divers). Au moyen de méthodes physicochimiques différentes de celles utilisées ici, nous essaierons de justifier ou préciser la nature de chaque intermédiaire de réaction.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) H. Hart et J. H. Simons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 345.
(2) K. Okamoto, *Nippon Kaguku Zasshi*, 81, 1960, p. 111.
(3) J. Landais et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3331.
(4) L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold et N. A. Taher, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 979,
(5) S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, R. Heck et G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 328.
(6) H. Hart, W. J. Spliethoff et H. S. Elenterio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4547.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
U. E. R. de Chimie,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide bromhydrique sur les sulfures d'alkyle et de β-tétrahydropyrannyle.* Note (*) de MM. **Christian Leroy**, **Marius Martin** et **Louis Bassery**, présentée par M. Henri Normant.

Dans un précédent Mémoire [1] nous décrivons la synthèse des sulfures d'alkyle et de β-tétrahydropyrannyle. Il nous a paru intéressant de comparer leur réactivité vis-à-vis de l'acide bromhydrique à celle de leurs isomères, les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle. Aucun dérivé dibromé ne se forme, mais nous isolons des sels de sulfonium qui répondent à la même formule brute.

Les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle traités par l'acide bromhydrique gazeux et sec conduisent aux bis (alkylthio)-1.1 hydroxy-5 pentanes [2] suivant :

[schéma : tétrahydropyranne–SR $\xrightarrow{H^+}$ tétrahydropyranne–O–$\overset{+}{S}$R(H) → cation tétrahydropyrannyle + RSH ; → résines]

$$RSH + \text{(tétrahydropyranne)}\text{—SR} \xrightarrow{H^+} HO\text{—}(CH_2)_4\text{—}CH(SR)_2$$

De par leur structure différente, les sulfures d'alkyle et de β-tétrahydropyrannyle n'ont pas le même comportement. Seule une coupure du cycle au niveau de l'oxygène semble intervenir, et l'obtention des bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentanes peut se résumer ainsi :

$$\text{(I)} \xrightarrow{HBr} \left[HO\text{—}(CH_2)_3\text{—}CH(SR)\text{—}CH_2Br\right] \xrightarrow{HBr} \text{(thiolanium, } \overset{+}{S}\text{—R)}\text{—}CH_2Br\ Br^- + H_2O$$

(II) (III) *a, b, c, d.*

(I) *a* : $R = —CH_3$
b : $R = —C_2H_5$
c : $R = —C_3H_7$
d : $R = —C_4H_8$

L'ouverture du cycle pyrannique par les acides est bien connue [3]. Une telle coupure peut donner naissance à l'intermédiaire (II).

D'autre part la cyclisation de cet alcool peut s'effectuer d'une manière analogue à celle déjà citée par Bennett et coll. [[4], [5]].

Ces auteurs montrent en effet que des alcools de formule générale $HO—(CH_2)_n—SR$ peuvent se cycliser en présence d'acide bromhydrique [6].

Cette réaction s'effectue ainsi :

$$HO\leftarrow CH_2 \rightarrow_n SR \xrightarrow{HBr} (CH_2)_n \overset{+}{S}(R)\ Br^- + H_2O \rightleftharpoons Br\leftarrow CH_2 \rightarrow_n SR \quad \text{avec } 2 < n < 6$$

et non suivant

$$HO\leftarrow CH_2 \rightarrow_n SR \xrightarrow{HBr} Br\leftarrow CH_2 \rightarrow_n SR + H_2O \rightleftharpoons (CH_2)_n \overset{+}{S}(R)\ Br^-$$

Ceci semble justifier le mécanisme que nous proposons. Nous n'isolons pas le dérivé dibromé attendu puisque le sulfonium formé lors de la réaction est stable dans les conditions expérimentales.

Un éventuel équilibre est déplacé dans le sens de formation du sel du sulfonium : la réaction s'effectue dans le benzène, et les bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentanes insolubles dans ce solvant se séparent par décantation.

Ces composés peuvent exister sous deux formes différentes; la position relative des groupements —R et —CH_2Br définissant deux diastéréoisomères [7].

C'est ce que nous avons vérifié à l'examen du spectre RMN : dans le cas du bromure de méthyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentane, on observe un dédoublement du singulet correspondant au groupement —CH_3; ces deux signaux distants de $0{,}17.10^{-6}$ sont dans le rapport 2/1; ces valeurs sont en accord avec celles citées pour des cas semblables [7].

Nous avons synthétisé les bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentanes par une voie différente inspirée de celle de Staninets et Shilov [8] qui réalisent les cyclisations suivantes

$$X—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + I_2 \rightarrow \text{(cycle à 5, } \overset{+}{X}\text{)}—CH_2I \quad I^-$$

$$X = —SR, \quad —NH_2, \quad —OH$$

De même l'action du brome sur les sulfures d'alkyle et de pentène-4 yle conduit aux composés (III) selon

$$R—S\leftarrow CH_2 \rightarrow_3 CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow \text{(cycle à 5, } \overset{+}{S}—R\text{)}—CH_2Br \quad Br^-$$

Les sels de sulfonium obtenus par l'une ou l'autre méthode sont pour les deux premiers termes ($R = -CH_3$, $-C_2H_5$) des solides purifiés par recristallisation de l'isobutanol; ils sont solubles dans l'eau, les alcools, le DMSO et insolubles dans les autres solvants. Les deux termes suivants ($R = -C_3H_7$, $-C_4H_9$) non recristallisables sont caractérisés par leurs chloroplatinates. Nous rassemblons dans le tableau I les constantes relatives à ces dérivés.

TABLEAU I

R	Rdt (%) ([a])	Rdt (%) ([b])	F (°C)	Analyse C % trouvé	C % théorique	H % trouvé	H % théorique
$-CH_3$	65	70	156-157 (déc.)	26,35	26,11	4,35	4,38
$-C_2H_5$	80	72	144-145 (déc.)	28,93	28,98	4,84	4,86
$-C_3H_7$	70	80	–	–	–	–	–
$-C_4H_9$	80	75	–	–	–	–	–

([a]) Par HBr + (tétrahydropyranne substitué en 3 par SR).

([b]) Par $Br_2 + R-S-(CH_2)_3-CH=CH_2$.

L'analyse des chloroplatinates

$$\left[\text{(tétrahydrothiophénium, } \overset{+}{S}-R\text{)}-CH_2Br \right]_2 PtCl_6^{=}$$

recristallisés de l'éthanol fait l'objet du tableau II.

TABLEAU II

		$R = -CH_3$	$R = -C_2H_5$	$R = -C_3H_7$	$R = -C_4H_9$
F_{inst} (°C)		229-231 (déc.)	240-242 (déc.)	213-215 (déc.)	163-165 (déc.)
C %	trouvé......	17,44	20,29	22,48	24,31
	théorique...	18,01	20,30	22,44	24,45
H %	trouvé......	2,98	3,41	3,75	4,09
	théorique...	3,02	3,41	3,77	4,10

Spectres RMN. — Ils ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60 en solution dans l'eau lourde; référence : $C_6H_{15}NaO_3SSi$.

(Cycle tétrahydrothiophénium $\overset{+}{S}-R$, positions β, α, β′ ; substituant $-CH_2Br$)

- CH_2 (β) à $\delta = 2,5.10^{-6}$ (m)
- CH (α) à $\delta = 4,5.10^{-6}$ (m)
- CH_2 (α) et CH_2 (β′) entre $\delta = 3,3$ et $4,0.10^{-6}$ (m)

Pour $R = -CH_3$: singulets à $\delta = 3{,}05$ et $2{,}88.10^{-6}$ (écart $= 0{,}17.10^{-6}$) d'intensités relatives 2/1 (intensité totale : 3 protons).

Cette différence disparaît dès le terme suivant ($R = -C_2H_5$) où le triplet dû aux protons du $-CH_3$ ($\delta = 1{,}50.10^{-6}$, $J_{C\underline{H}_3, C\underline{H}_2} = 7{,}5$ Hz) n'est pas dédoublé.

Les bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentane obtenus par action du brome sur les sulfures d'alkyle et de pentène-4 yle présentent les mêmes constantes que celles rassemblées dans les tableaux I et II. Les spectres RMN sont d'autre part en tous points identiques.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) M. Martin, L. Bassery et C. Leroy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4763.
(2) L. Bassery, C. Leroy et M. Martin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1131.
(3) R. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 1489.
(4) G. M. Bennett et A. N. Mosses, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2956.
(5) G. M. Bennett et F. M. Reynolds, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 131.
(6) G. M. Bennett et M. M. Hafez, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 652.
(7) A. Garbesi, N. Corsi et A. Fava, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1970, p. 1499.
(8) V. I. Staninets et E. A. Shilov, *Dop. Akad. Nauk. Ukr.*, 1962, p. 1474.

Chimie organique III,
Bât. C_4,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation par migration d'ion hydrure des carbocations cyclohexyle et cyclopentyle α, α'-deutériés. Chloration par le réactif de Lucas.* Note (*) de Mme **Marguerite Gillard** et M. **Franck Métras**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cadre d'une étude de l'isomérisation par migration d'ion hydrure des carbocations cyclohexyle et cyclopentyle α, α'-deutériés, notre choix s'est porté, pour produire ces carbocations, sur la réaction de chloration par le réactif de Lucas des cyclohexanol et cyclopentanol α, α'-deutériés.

Afin de détecter l'isomérisation nous avons fait appel à une méthode de dosage par résonance magnétique nucléaire précédemment décrite [1] et à la spectrométrie de masse appliquées respectivement à l'alcool ou à la cétone obtenus après migration suivant les séquences chimiques S_1 et S_2 (*fig.* 1).

Fig. 1

Les résultats de migration du deutérium observés sont donnés respectivement dans les tableaux I et II; nous verrons, plus loin l'intérêt des répartitions par espèces isotopiques lors de la discussion des modèles d'isomérisation.

Par analogie avec les travaux de Reutov et coll. [[2], [3]], nous avons essayé d'interpréter ces résultats de migration par des modèles simples d'isomérisation des carbocations étudiés basés, soit sur une superposition de migrations 1-2, 1-3, éventuellement 1-4 (*fig.* 2 *a*), soit sur une succession de deux migrations 1-2 (*fig.* 2 *b*).

Nous appliquerons ces modèles à un carbocation A complétement deutérié en α, α' dans le souci de simplification.

TABLEAU I. — *Résultats*[a] *de migration pour le cyclohexanol*

Avant chloration		Après chloration				
(cyclohexanol α,α'-D : D, α, OH, α', D)		(chlorocyclohexane : 1, 2, 2', 3, 3', 4, 4', Cl)				
% D en αα' du groupement OH		Nombre d'atome de deutérium par atome d'hydrogène situé en				
		4 et 4'	3 et 3'	2 et 2'	1	
Dosage RMN	45 ± 3	0 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,02	
	70 ± 3	0,07 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,35 ± 0,03	
	96 ± 3	0,27 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,51 ± 0,04	0,45 ± 0,03	
	97 ± 3	0,24 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,47 ± 0,04	
Dosage SM et RMN*	80 ± 0,5	0,25 ± 0,01		0,30 ± 0,01	0,34* ± 0,02	
		% des espèces isotopiques d_o, d_1, d_2, d_3, d_4 dans la cétone 7 (D–cyclohexanone=O) (S_1 Fig. I)				
		d_o	d_1	d_2	d_3	d_4
Dosage SM(b)	99 ± 0,5	33 ± 0,5	14 ± 0,5	29 ± 0,5	17 ± 0,5	6 ± 0,5

(a) La précision indiquée pour chaque mesure représente l'incertitude de mesure RMN ou SM.
(b) Moyenne de deux analyses.

TABLEAU II. — *Résultats*[a] *de migration pour le cyclopentanol*

Avant chloration		Après chloration				
(cyclopentanol α,α'-D : D, α, OH, α', D)		(chlorocyclopentane : 1, 2, 2', 3, 3', Cl)				
% D en αα' du groupement OH		Nombre d'atome de deutérium par atome d'hydrogène situé en				
		3 et 3'	2 et 2'	1		
Dosage RMN	50 ± 3	0,19 ± 0,03	0,26 ± 0,04	0,18 ± 0,02		
	75 ± 3	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,03	0,40 ± 0,03		
	80 ± 3	0,32 ± 0,03	0,37 ± 0,02	0,42 ± 0,03		
Dosage SM et RMN*	85 ± 0,5	0,30 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,30* ± 0,03		
	95 ± 0,5	0,38 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,37* ± 0,03		
		% des espèces isotopiques d_o, d_1, d_2, d_3, d_4 dans la cétone 7 (D–cyclopentanone=O) (S_2 Fig. I)				
		d_o	d_1	d_2	d_3	d_4
Dosage SM(b)	99 ± 0,5	37 ± 0,5	13 ± 0,5	33 ± 0,5	17 ± 0,5	0

(a) La précision indiquée pour chaque mesure représente l'incertitude de mesure RMN ou SM.
(b) Moyenne de deux analyses.

Pour le modèle 1 il est intéressant de calculer les valeurs théoriques imposées pour les fractions molaires des intermédiaires A, B, C et D, par la répartition expérimentale observée sur le chlorure de cyclohexyle ou de cyclopentyle (tableau III).

Fig. 2 *a*. — Modèle 1 : migrations 1-2, 1-3, 1-4 superposées.

En effet les fractions molaires x_i traduisent dans ce cas directement les pourcentages d'isomérisation par migration 1-2, 1-3, 1-4; à partir des résultats du tableau III on peut donc dire que ce modèle d'isomérisation permet de retrouver la répartition expérimentale du deutérium en admettant :

— pour le cation cyclohexyle : 75 % d'isomérisation totale dont 50 % par migration 1-2, 25 % par migration 1-3 et 0 % par migration 1-4;

— pour le cation cyclopentyle : 90 % d'isomérisation totale dont 45 % par migration 1-2, et 45 % par migration 1-3.

TABLEAU III. — *Fractions molaires x_i des intermédiaires i*

Cation	Modèle	x_A	x_B	x_C	x_D	*% total* d'isomérisation
Cyclohexyle.........	1	0,25	0,50	0,25	0	75
Cyclopentyle.........	1	0,10	0,45	0,45	–	90

Le même type de raisonnement appliqué au modèle 2 ne présente pas d'intérêt. Seul un traitement cinétique poussé dans l'hypothèse de la stationnarité des intermédiaires peut permettre de vérifier s'il convient ou pas.

Fig. 2 *b*. — Modèle 2 : deux migrations 1-2 successives.

Afin de valider ou d'infirmer ces modèles nous avons procédé à l'analyse de la répartition des espèces isotopiques après retour aux cétones 7 ou 7′ suivant la séquence S_1 ou S_2 (*fig.* 1). En effet dans l'hypothèse du modèle 2 on attend les espèces d_0, d_2 et d_3 alors que dans celle du modèle 1 on attend seulement les espèces d_0 et d_2. Les résultats consignés dans les tableaux I et II démontrent la présence des espèces isotopiques d_0, d_1, d_2, d_3 et éventuellement d_4 (cation cyclohexyle).

Aucun des deux modèles simples envisagés pris séparément ou simultanément ne permet en conséquence d'interpréter correctement l'ensemble des données expérimentales.

Le processus de migration d'ion hydrure qui a lieu au cours de la chloration des cyclohexanol et cyclopentanol par le réactif de Lucas doit donc être interprété par des modèles plus complexes difficiles à valider. On peut penser :

— soit à une extension du modèle 1 à 3 migrations 1-2 successives;

— soit à des combinaisons de migrations 1-2, 1-3 éventuellement 1-4 suivant des réactions concurrentes et successives.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) M. Gillard et F. Métras, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1199.

(2) Yu. G. Bundel, V. A. Savin, M. N. Ryabtsev et O. A. Reutov, *D. A. N.*, 165, 1965, p. 1303.

(3) Yu. G. Bundel, V. A. Savin, A. A. Lubovich et O. A. Reutov, *D. A. N.*, 165, 1965, p. 1078.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Institut Universitaire
de Recherche Scientifique,
Université de Pau,
64000 *Pau.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de* N, N'-*dialkylamino*-1,2 *éthanes sur les aldéhydes et les cétones α-substitués : formation d'aminals cycliques et de tétrahydropyrazines*. Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Patrice Siret**, présentée par M. Henri Normant.

Les N, N'-dialkylamino-1,2 éthanes réagissent avec les aldéhydes et les cétones α-substitués pour donner les imidazolidines correspondantes; les propriétés de ces aminals cycliques ont été étudiées, ainsi que la structure des tétrahydropyrazines qu'ils peuvent engendrer. L'action de ces diamino-1,2 éthanes sur l'α-chloro-cyclohexanone permet d'accéder commodément à des macrocycles azotés à 10 chaînons.

Les N, N'-dialkylamino-1,2 éthanes **1** (**1** *a* : $R' = CH_3$ et **1** *b* : $R' = C_2H_5$) réagissent, à température ambiante, avec les aldéhydes du type **2**, α-aminés ($Y = NR''_2$) et α-halogénés (Y = Cl, Br) pour former des aminals **3** (ou imidazolidines substituées en 1, 2, 3) (*cf.* tableau I) :

R—CH(Y)—CHO (**2**) + R'NH—CH₂—CH₂—NHR' (**1**) $\xrightarrow{-H_2O}$ R—CH$_a$(Y)—CH$_b$< (imidazolidine N,N'-R') (**3**)

3 $\xrightarrow[\text{si } Y=NR''_2]{\Delta}$ R—C=C—H (cycle R'—N ... N—R') (**4**) + HNR''_2

Tous les aminals **3** sont hydrolysés en milieu acide, en régénérant les aldéhydes initiaux. Les aminals α-aminés **3** sont distillables en général (*cf.* tableau I), mais un chauffage prolongé à 180°C (**3** *e*, *f*, *g*, *h*) les transforme avec perte d'amine HNR''_2 en ènediamines-1,2 cycliques **4** correspondantes (*cf.* tableau II). La structure de ces tétrahydropyrazines **4**, établie par les données spectrales, a été confirmée par l'ozonolyse et par la réduction ($NaBH_4/CH_3COOH$) en pipérazines **5**. La réduction ($NaBH_4/C_2H_5OH$) selon [1] de l'aminal **3** *f* a fourni la triamine **6** (Rdt 62 %).

5 : pipérazine R'—N ... N—R', substituée par R

6 : C_2H_5—CH(N-morpholino)—CH_2—N(CH_3)—CH_2—CH_2—NH—CH_3

TABLEAU I

Aminals cycliques **3**

3	R	Y	R′	É (°C/mmHg)	Rdt (%)	RMN [δ (10^{-6})] Solvant	H_a	H_b	J_{ab} (Hz)
3 *a*...	C_2H_5	Cl	CH_3	$50/_{0,3}$	70	C_6D_6	3,73	3,0	3,2
3 *b*...	–	Br	–	$65/_{0,4}$	20	–	3,86	3,14	3,0
3 *c*...	*t* C_4H_9	Cl	C_2H_5	$78\text{-}80/_{0,4}$	65	–	3,73	3,46	2,7
3 *d*...	–	Br	CH_3	$77/_{0,6}$	55	–	3,98	3,17	2,6
3 *e*...	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	–	$60/_{0,6}$	76	$CDCl_3$	–	–	–
3 *f*...	–	N_4CH_8O	–	$95\text{-}97/_{0,3}$	84	–	–	2,94	2,7
3 *g*...	*n* C_5H_{11}	$N(C_2H_5)_2$	C_2H_5	$108\text{-}112/_{0,4}$	76	–	–	3,15	4,0
3 *h*...	C_6H_5	NC_4H_8O	–	–	90	–	–	3,26	4,7
3 *i*...	n = 1			$57/_{0,5}$	65	–	1,77	2,12	6,7
3 *j*...	n = 2		(5)	$68\text{-}73/_{0,3}$	76	–	–	–	–

Certains aminals α-halogénés **3** ont une stabilité suffisante pour être distillés (*cf.* tableau I). L'action des bases sur l'aminal **3** *a* conduit à une déshydrohalogénation avec formation soit de la tétrahydropyrazine **4** *a*,

soit de l'aminal α, β-éthylénique **7** (préparé en référence par action de **1** *a* sur l'aldéhyde crotonique). L'action de $NaBH_4$ ou de $LiAlH_4$ fournit la pipérazine **5** *a*.

La diamine **1** *a* est sans action sur les α-aminocétones **8** *c* et **8** *g*, mais en présence de $TiCl_4$, on isole les aminals **9** *c* et **9** *g* qui, par pyrolyse,

sont transformés en tétrahydropyrazines **4**. L'aminal **9** *g* est distillable sans décomposition ($É_{40}$ 140-150°C; Rdt 47 %).

$$\underset{\mathbf{8}}{R{-}CO{-}CH_2{-}NR''_2} + \mathbf{1}\,a \xrightarrow[(C_6H_6)]{TiCl_4} \underset{\mathbf{9}}{R{-}C(CH_2{-}NR''_2)\text{ [cycle: } CH_3{-}N \ \ N{-}CH_3]}$$

$$\xrightarrow[-HNR''_2]{} \underset{\mathbf{4}}{R(H)C{=}C\text{ [cycle: } CH_3{-}N \ \ N{-}CH_3]}$$

c : R = C_6H_5; NR''_2 = NC_5H_{10} *g* : R = CH_3; NR''_2 = NC_4H_8O.

L'action des diamines **1** sur le bromure de phénacyle, avec formation d'ènediamine-1,2 **4**, a été abordée en 1891 par Garzino ([2]); nous reportons quelques termes nouveaux obtenus à partir de cétones ω-bromées (*cf.* tableau II). La tétrahydropyrazine **4** *c*, dont nous avons indiqué la

TABLEAU II

Tétrahydropyrazines **4**

4	R	R'	É (°C/mmHg)	Rdt %	par rapport à	Infra-rouge ν (C=C) (cm⁻¹)	Ultraviolet (C_6H_{12}) λ (nm)	Ultraviolet (C_6H_{12}) ε_λ	(*)
4 *a*...	C_2H_5	CH_3	$70\text{-}73/_{16}$	88 / 70	**3** *e* / **3** *f*	1660	238	6 400	5,13
4 *b*...	*n* C_5H_{11}	C_2H_5	$175\text{-}177/_{75}$	72	**3** *g*	1650	237	6 500	5,15
4 *c*...	C_6H_5	CH_3	$112/_{0,5}$	67	**9** *c*...	1630	314	11 300	5,85
4 *d*...	–	C_2H_5	$117/_{0,3}$	65	**3** *h*	1625	318	11 700	5,99
4 *e*...	*p*-$CH_3O{-}C_6H_4$	CH_3	$135/_{0,6}$	76	(α)	1625	300	12 800	5,78
4 *f*...	*p*-$NO_2{-}C_6H_4$	–	$190/_{0,4}$	90	(α)	1620	470	13 800	5,99

(α) A partir de $R{-}CO{-}CH_2{-}Br$.
(*) RMN (C_6D_6) δ (=C—H) (10^{-6}).

formation par décomposition des aminals **3** *h* et **9** *c* et à partir de l'ω-bromoacétophénone, a encore été obtenue en faisant agir la diamine **1** *a* sur les composés suivants (Rdt %) :

Ph—CHCl—CHO (80 %); Ph—CO—CH_2—OH (62 %); Ph—C ≡ CBr;
Ph—C (NMe_2) = CH—NMe_2.

La condensation de la diamine **1** *a* avec l'α-chlorocyclohexanone a permis d'isoler l'octahydroquinoxaline-1,4 disubstituée **10** ([3]), qui a été

réduite en diamine bicyclique **11**, et oxydée par l'air ou l'ozone en diamide **12** ([3]). La réduction de **12** conduit au macrocycle azoté à 10 chaînons **13** :

+ **1a** → 70 % → **10**; NaBH$_4$/CH$_3$COOH, 77 % → **11** ($E_{0,7}$ = 52-54°C); O$_3$ ou O$_2$, 70 % → **12** (F = 114°C); LiAlH$_4$, 42 % → **13**

10 [$É_{16}$ 71°C; infrarouge : ν (C=C) : 1650 cm^{-1}; RMN (C_6H_6, $\delta = 10^{-6}$) : *m* 1,57 (4 p), *m* 2,13 (4 p), *s* 2,39 (6 p), *s* 2,80 (4 p); ultraviolet (C_6H_{12}) : λ 235 nm, ε_λ = 7 150].

13 [$É_{15}$ 85°C; spectre de masse : M/*e* = 170; RMN ($\delta = 10^{-6}$, $CDCl_3$) : *m* 1,50 (8 p), *s* 2,25 (6 p), *s* 2,53 et *m* 2,67 (8 p)].

Nous poursuivons l'étude des classes de composés décrits dans cette Note.

(*) Séance du 19 mars 1973.

([1]) E. M. Wilson, *Tetrahedron*, 1965, p. 2561.

([2]) L. Garzino, *Gazz. Chim. Ital.*, 21, 1891, p. 497.

([3]) Les composés **10** et **12** ont été synthétisés, indépendamment de nous-mêmes, par A. Halleux, Communication personnelle du Professeur H. G. Viehe, Rouen, 23 novembre 1972.

([4]) M. J. Gourier a réalisé le spectre de masse de **13**.

([5]) Pour **2** *i* et **2** *j*, *cf.* L. Duhamel, P. Duhamel et P. Siret, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 519.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences
et des Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie et mécanisme de l'halogénation des sulfoxydes cycliques* (1). Note (*) de Mme **Sonia Bory**, MM. **Robert Lett**, **Bernard Moreau** et Mlle **Andrée Marquet**, présentée par M. Henri Normant.

L'halogénation de sulfoxydes cycliques symétriquement substitués conduit au même produit que l'on parte de l'un ou l'autre des isomères au soufre. Le mécanisme proposé : addition de Cl^+ sur le soufre, élimination concertée de HCl et addition de Cl^- sur l'intermédiaire cationique ainsi formé rend bien compte de l'orientation de la réaction sur les produits dissymétriques et de la stéréochimie des sulfoxydes chlorés obtenus.

Le mécanisme de l'halogénation des sulfoxydes a déjà fait l'objet de nombreuses discussions (2). Cette réaction se déroule apparemment de manière différente avec les sulfoxydes acycliques et cycliques. C'est à ce dernier cas que nous nous sommes essentiellement intéressés.

a R = H
b R = D

Avec des sulfoxydes symétriquement substitués en α il se forme les mêmes produits en partant de l'un ou l'autre des diastéréoisomères [(3), (4)]. C'est ainsi qu'à partir de (I) ou (II), nous obtenons 95 % de (III) et 5 % de (IV), et à partir de (V *a*) et (VI *a*), un seul produit (VII *a*) [ou (VIII *a*) par action de deux équivalents de Φ I, Cl_2].

L'étude de produits substitués en α fournit des renseignements intéressants :

1° alors que la dichloration de (V *b*) fournit uniquement (VIII *a*), celle de (VI *b*) [5] conduit à un mélange de (VIII *a*) et (VIII *b*);

2° avec les sulfoxydes monométhylés (IX) et (X) [6], on obtient les résultats suivants :

IX → XI

X → XI + XII + XIII + XIV

XI	XII	XIII	XIV
15%	traces	70%	15%

Le fait remarquable est qu'il se forme 85 % de produits chlorés sur le carbone le plus substitué [(XIII) + (XIV)]. Nous en concluons que la formation intermédiaire d'un carbanion, postulée dans tous les mécanismes qui ont été proposés [2] est peu vraisemblable [7].

I ⇌ 1 ⇌ 2 ⇌ II

1 → 3 ; 2 → 3 ; 2 ⇢ 2′ ⇢ 3

3 — "Attaque axiale" → III ; "Attaque équatoriale" → IV

Le mécanisme représenté dans le schéma ci-dessus rend par contre bien compte de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

L'attaque de la base sur le sel de chlorosulfoxonium **1** fournirait, par une élimination concertée, transdiaxiale, de HCl l'intermédiaire **3** dans lequel le carbone en α possède une charge positive et peut subir une addition nucléophile de Cl^-. Ceci explique la perte totale de D quand on part de (V *b*) et la formation exclusive de (XI) à partir de (IX) qui possède un seul hydrogène dans l'orientation favorable.

Dans les sels issus des sulfoxydes axiaux, par exemple **2**, on n'a pas de relation transdiaxiale entre H et Cl. On peut proposer diverses hypothèses pour la réaction de ces isomères. Nous suggérons qu'elle peut se faire selon deux processus, dont l'importance relative est susceptible de varier d'un substrat à l'autre :

a. isomérisation préalable en sulfoxyde équatorial (nous avons pu la mettre en évidence dans les conditions de la réaction. Elle se produit vraisemblablement au niveau des sels **1** et **2**).

b. élimination de HCl sous une forme bateau ou croisée 2′.

Ceci rend compte de l'élimination compétitive des H (ou D) axiaux et équatoriaux dans (VI). La réaction de (X) s'explique bien si l'on suppose qu'elle se fait surtout par la voie *b*. On a deux hydrogènes d'orientation équivalente dans le sel **4**.

H
H Cl⁻
S→O
+
Cl

4

Le fait que la réaction se fasse, à 85 % sur le méthyle est en accord avec le caractère de carbocation du carbone en α dans l'intermédiaire **3**, qui doit se retrouver, si l'élimination est concertée, dans l'état de transition qui y conduit.

Cet intermédiaire est commun pour les deux sulfoxydes isomères s'ils sont symétriquement substitués, ce qui explique que l'on obtienne les mêmes produits. Le mécanisme d'addition rend compte de ce qu'on ne rencontre que les dérivés où le chlore et l'oxygène sont cis, sans trace des autres isomères. On comprend également que les composés à chlore axial soient toujours prédominants en supposant que l'attaque axiale est favorisée, comme sur un cyclohexène.

Les données de RMN qui ont permis l'établissement des structures de tous les composés seront publiées dans un article ultérieur. Nous y discuterons plus en détail le mécanisme proposé, à l'appui duquel nous ne donnons ici que les arguments essentiels. D'autres expériences sont en cours pour l'étayer davantage.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) Ce travail a fait l'objet d'une Communication au 5e *Symposium sur la Chimie organique du soufre*, Lund (Suède), juin 1972.

(2) (*a*) M. Cinquini, S. Colonna, R. Fornasier et F. Montanari, *J. Chem. Soc. Perkin* I, 1972, p. 1886 et réf. citées; (*b*) K. C. Tin et T. Durst, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4643; (*c*) S. Iriuchijima et G. Tsuchihashi, *Synthesis*, 1970, p. 588.

(3) M. Cinquini, S. Colonna, U. Folli et F. Montanari, *Bolletino Scientifico della Facolta di Chimica Industriale*, Bologna, 27, 1969, p. 203.

(4) G. Tsuchihashi, S. Iriuchijima et M. Ishihashi, *3rd. Int. Congress of Heterocyclie Chemistry*, Senkai, Japan, 1971.

(5) R. Lett, S. Bory, B. Moreau et A. Marquet, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3255.

(6) S. Bory, R. Lett, B. Moreau et A. Marquet, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4921.

(7) Nous avons montré (6) qu'il existe une très grande différence d'acidité pour les protons en α d'un sulfoxyde selon qu'ils sont secondaires ou tertiaires.

Laboratoire
de Chimie Organique des Hormones,
Collège de France,
place Marcelin Berthelot,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse du noyau indolique substitué sur le carbone* 4. Note (*) de MM. **François le Goffic, Alain Gouyette** et **Jean-Charles Faye**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En milieu acide l'hydroxy-3 méthyl-3 (N-méthyl-pyrryl)-5 pentyne-1 est transformé sélectivement en indole substitué sur le carbone 4.

Lors de la synthèse de l'ellipticine **1** et de ses analogues structuraux [1], nous avons développé une méthode permettant de cycliser, avec un rendement de 93 % le (benzyl-1′ hydroxy-4′ éthynyl-4′)-1 (indolyl-3″)-1 éthane **2**, en système carbazolique **3** qui est ensuite oxydé en ellipticine **1**.

L'un des intermédiaires mis en jeu [2] dans une telle réaction possède probablement la structure **4**.

Fig. 1

Lorsque la géométrie de la molécule le permet et si le groupe R est riche en électrons, il peut participer à la stabilisation du carbocation voisin, ce qui conduit à une cyclisation.

L'objet de la présente Note est de décrire le cas où R est un dérivé du pyrrole. La séquence des réactions que nous avons développées est décrite dans le tableau de la figure 2.

La N-méthylation du pyrrole se fait suivant les voies habituelles, soit par métallation à l'aide d'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide suivie d'alcoylation, soit par l'intermédiaire de sels de thallium [3]. Le traitement du N-méthylpyrrole par le complexe de Vilsmeier-Haack [4] conduit ensuite au N-méthylpyrrole carboxaldéhyde-2 **5**.

La condensation de l'aldéhyde **5** avec l'acétone, en milieu basique suivant la réaction de Claisen-Schmidt ([5]), donne la cétone conjuguée (85%), $É_2$ 118° ou $É_{10}$ 130°.

Spectre infrarouge (film) : (N—CH_3) : 2 820-2 815 cm^{-1} ; (C=O) : 1665 cm^{-1}.

Spectre de RMN (60 MHz, $CDCl_3$, δ/TMS) : —C(=O)—CH_3 : 2,26 (*s*, 3 H); =N—CH_3 : 3,65 (*s*, 3 H).

Spectre de masse [*m/e* (%)] : M^+ : 149 (10); 134 (11); 106 (7); 58 (33); 43 (100); calculé pour $C_9H_{11}NO$: M = 149,19, que l'on hydrogène (méthanol-charbon palladié) en cétone huileuse **7** (98 %).

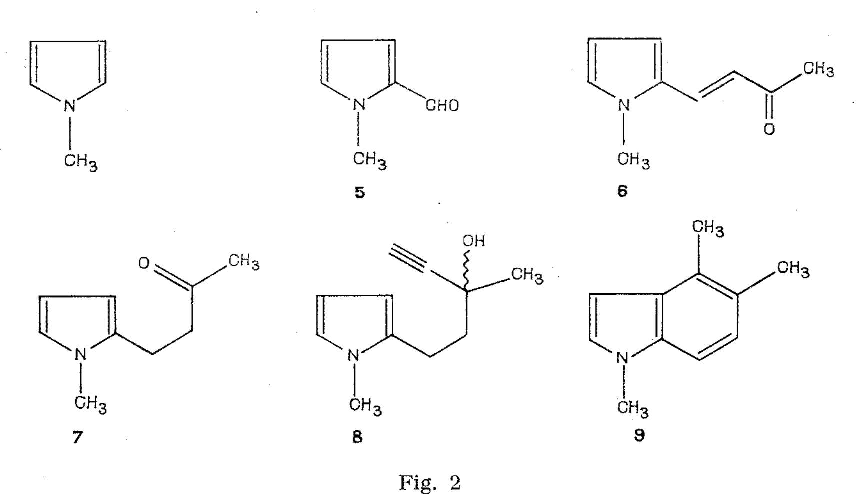


Fig. 2

Spectre infrarouge (film) : (N—CH_3) : 2 820 cm^{-1}; (C=O) : 1715 cm^{-1}.

Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : —C(=O)—CH_3 : 2,15 (*s*, 3 H); —$(CH_2)_2$— : 2,78 (*s*, 4 H); =N—CH_3 : 3,53 (*s*, 3 H); $H_{4'}$: 5,84 (*m*, 1 H); $H_{3'}$: 6,03 (*t*, 1 H); $H_{5'}$: 6,54 (*t*, 1 H).

Spectre de masse [*m/e* (%)] : M^+ : 151 (27); 109 (34); 108 (65); 94 (100); 53 (31); 39 (31); calculé pour $C_9H_{13}NO$: M = 151,20.

La cétone **7** est ensuite éthynylée par l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide. Après hydrolyse au chlorure d'ammonium, on isole l'alcool **8** (96 %) sous forme d'huile visqueuse que l'on ne peut faire cristalliser.

Spectre infrarouge (film) : (OH) : 3 450-3 400 cm^{-1}; (N—CH_3) : 2 820 cm^{-1}; (C≡C) : 3 300 et 2 100 cm^{-1}.

Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : $-CH_3$: 1,53 (*s*, 3 H); $-OH$: 2,16 (*s*, 1 H); $-C\equiv CH$: 2,48 (*s*, 1 H); $-(CH_2)_2-$: 2,72 (*s*, 4 H); $=N-CH_3$: 3,55 (*s*, 3 H); $H_{4'}$: 5,86 (*m*, 1 H); $H_{3'}$: 6,05 (*t*, 1 H); $H_{5'}$: 6,55 (*t*, 1 H). Après agitation avec D_2O, le pic à H 2,16.10^{-6} disparaît.

Spectre de masse [*m/e* (%)] : M^+ : 177 (11); 151 (11); 108 (33); 94 (100); calculé pour $C_{11}H_{15}NO$: M = 177,24.

On le cyclise enfin en solution très diluée dans le nitrométhane, par l'éthérate de trifluorure de bore. Après extraction on isole l'indole **9** (20 %), F 58-60° (pentane).

Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : $(-CH_3)_5$: 2,36 (*s*, 3 H); $(-CH_3)_4$: 2,45 (*s*, 3 H); $=N-CH_3$: 3,73 (*s*, 3 H); H_3 : 6,45 (*d*, 1 H); H_2 : 6,97 (*d*, 1 H); H_{6-7} : 7,05 (*s*, 2 H).

Spectre de masse [*m/e* (%)] : M^+ : 159 (100); 144 (80); 115 (18); calculé pour $C_{11}H_{13}N$: 159,22.

Spectre ultraviolet : (EtOH 96°), λ_{max} (nm) : 277, 294, 298 et 305; ε = 5 000, 4 000, 3 500 et 3 400.

Bien que les rendements obtenus ici soient inférieurs aux résultats cités en référence, nous pensons que cette nouvelle voie peut conduire de manière sélective à d'autres indoles substitués sur le carbone 4.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) F. Le Goffic, A. Gouyette et A. Ahond, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2008; *Tetrahedron* (sous presse).

(2) S. Swaminathan et K. V. Narayanan, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 429 et références citées.

(3) A. Mc Killop et E. C. Taylor, *Chemistry in Britain*, 9, 1973, p. 4 et références citées.

(4) *Organic Syntheses*, Coll. vol. 4, 1963, p. 831.

(5) Schmidt, *Chem. Ber.*, 13, 1880, p. 2342; L. Claisen, *Ibid.*, 14, 1881, p. 2469; *Organic Syntheses*, Coll. vol. 1, 1941, p. 78; A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3e éd., Longmans (London), 1956, p. 833.

(6) S. M. Sherlin, A. Ya. Berlin, T. A. Serebrennikov et E. F. Rabinovitch, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 8, n° 7, 1938, p. 16 et 22; *Chem. Abst.*, 32, 1938, p. 5397; *Chem. Ber.*, 76, 1943, p. 183.

(7) *Organic Syntheses*, Coll. vol. 4, 1963, p. 793.

École Normale Supérieure,
Laboratoire de Chimie,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiel redox du système sulfite-dithionate.*

Note (*) de Mmes **Anne de Cugnac-Pailliotet**, **Marie-Claude Gadet** et M. **Jacques Pouradier**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Des mesures potentiométriques montrent qu'en présence de sulfite, une électrode d'or n'est pas indicatrice des ions aureux, mais prend un potentiel régi par le système oxydo-réducteur irréversible sulfite-dithionate. Le potentiel standard correspondant est, à température ambiante :

$$E^0_{red} = + 0,07 \text{ V}.$$

Introduction. — Cherchant à étudier potentiométriquement les complexes formés par l'or (I) avec les coordinats sulfite et bisulfite, on a constaté que le potentiel pris par une électrode d'or plongeant dans une solution de sulfite et d'un sel aureux est fonction du pH et de la concentration en sulfite, mais ne dépend pas de la concentration en or (I). Il apparaît donc qu'en présence de sulfite, l'électrode d'or n'est pas indicatrice des ions aureux, et nous allons montrer que son potentiel est déterminé par le système sulfite-dithionate.

Technique expérimentale. — Les mesures ont porté sur des solutions aqueuses de sulfite préparées extemporanément et contenant des quantités variées d'un sel d'or (I). Celui-ci est obtenu *in situ* par addition d'aurichlorure de sodium dans la solution de sulfite, ou est préparé à part en réduisant le sel aurique par un thiocyanate alcalin.

Les caractéristiques des solutions expérimentées sont les suivantes :

Or (I) total : 0 à 2.10^{-3} M;

Sulfite total : 1.10^{-4} à 1,0 M;

Thiocyanate total (si présent) : 1.10^{-3} à 1 M;

pH 2,5 à 9,7.

Les mesures potentiométriques sont effectuées à température ambiante, à l'aide de la pile :

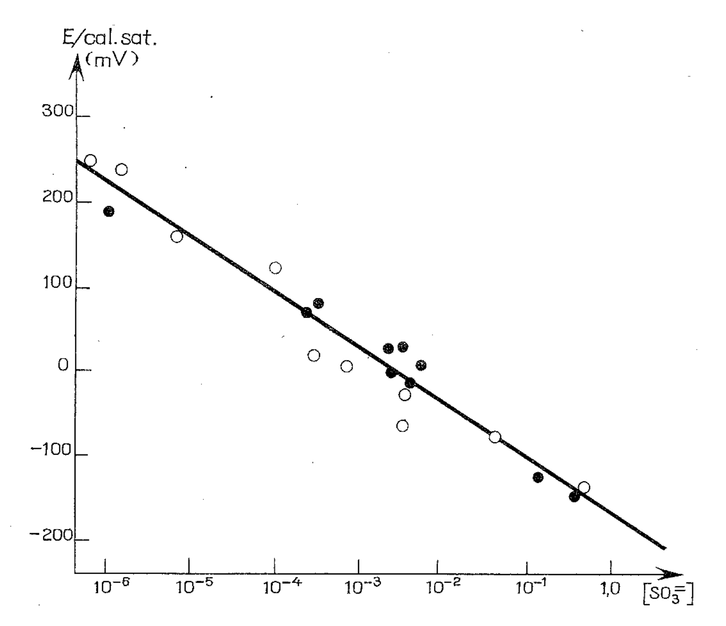
Électrode d'or («Tacussel» type Au 10)	Solution aqueuse de sulfite et de sel d'or (I)	Électrode au calomel saturé (pont de nitrate de potassium)

selon la technique décrite précédemment [1].

Le système évolue lentement après le mélange des réactifs, et il faut souvent attendre plusieurs heures avant d'obtenir un potentiel stable.

Les sels aureux présentant une certaine photosensibilité, les expériences sont faites en lumières atténuée (lampe à filament de tungstène).

Résultats et interprétation. — Indépendant du pH au-dessus de 7,0-7,5, le potentiel E pris par l'électrode d'or dépend de ce paramètre en milieu plus acide, où il augmente d'environ 60 mV lorsque le pH diminue d'une unité, Le changement de comportement correspondant approximativement au deuxième pK de l'acide sulfureux [7, 2 ([2])], on est conduit



● Moyenne de plusieurs mesures indépendantes faites sur une même solution;
○ Mesures individuelles.

à envisager le rôle des ions sulfite $SO_3^=$. Dans cette optique on a reporté en fonction de l'activité de ces ions, les valeurs mesurées du potentiel E. On a obtenu ainsi un ensemble de points ne révélant aucune influence systématique de la concentration du sel d'or (I), y compris lorsque celle-ci est nulle.

Cet ensemble (*fig.*), analysé par la méthode du moindre carré des écarts, définit avec un facteur de corrélation de 0,95 une droite de pente — 65 mV, valable dans tout l'intervalle de concentrations en ions sulfite libres étudié (de 1.10^{-6} à 1,0 M).

Remarque. — Les potentiels E ne sont pas influencés par les produits d'oxydation du sulfite formés au moment de la réduction du sel aurique, et, aux fluctuations expérimentales près, les résultats sont les mêmes, que l'or (III) ait été réduit par le sulfite — ou par du thiocyanate. A ce sujet, on doit rappeler que D. Bezier ([3]) et G. Charlot ([4]) ont signalé que

le potentiel d'une solution de sulfite mesuré avec une électrode de platine dépend uniquement des ions sulfite.

Tous ces résultats suggèrent que la réponse de l'électrode d'or est conditionnée par un système oxydoréducteur irréversible où le sulfite intervient comme réducteur puisqu'il abaisse le potentiel.

Le coefficient de régression (— 65 mV) est suffisamment proche de — RT/F pour que l'on puisse admettre que la réaction d'oxydoréduction fait intervenir un électron par molécule de sulfite, autrement dit, qu'elle fait passer le soufre de la valence + 4 à la valence + 5.

Ceci exclut l'oxydation en sulfate et montre que le potentiel est régi par le système sulfite-dithionate :

$$2\,SO_3^{=} \rightarrow S_2O_6^{=} + 2\,e.$$

La position de la droite de la figure conduit à attribuer à ce système un potentiel normal $E^0_{red} = +\,0{,}07$ V (exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène à la même température). Cette valeur est voisine de celle (+ 0,03 V) que l'on peut calculer à partir des enthalpies libres de formation des ions sulfite et dithionate [respectivement — 116,1 et — 231,0 kcal.mole^{-1} ([5])].

Conclusion. — En présence de sulfite, une électrode d'or n'est pas indicatrice des ions aureux, mais prend un potentiel dépendant des ions $SO_3^{=}$.

Ce potentiel est régi par le système sulfite-dithionate, une catalyse par formation de complexes aureux [([6]), ([7])] au voisinage de l'électrode (or fourni par la solution ou par l'électrode elle-même) intervenant peut-être pour orienter l'oxydation du sulfite.

D'après nos mesures, à la température ambiante, le potentiel standard est

$$E^0_{red} = +\,0{,}07\ V.$$

(*) Séance du 26 mars 1973.

([1]) J. Pouradier, M. C. Gadet et H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 203-216.
([2]) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris, 1961, p. 8.
([3]) D. Bezier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1942, p. 669-675.
([4]) G. Charlot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1943, p. 339-343.
([5]) *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, Constantes K 610.
([6]) H. Bassett et A. J. Henry, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 914-929.
([7]) J. Veprek-Siska, D. M. Wagnerova et K. Eckschlager, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31, (3), 1966, p. 1248-1255; *C. A.*, 64, 1966, p. 13742.

Centre de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons,
94300 Vincennes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évidence par diffraction électronique d'une mise en ordre des défauts de non-stœchiométrie dans le protoxyde de fer trempé.* Note (*) de MM. **Christian Le Corre**, **François Jeannot**, **Jean-Paul Morniroli** et **Jean-Marie Genin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par diffraction électronique du protoxyde de fer trempé à l'hélium à partir de 900°C révèle que les défauts s'arrangent selon une surstructure cubique à faces centrées dont le paramètre est double de celui de FeO.

Le protoxyde de fer existe sous forme stable au-dessus de 570°C, dans un domaine de composition très étendu [(1) à (4)]. La non-stœchiométrie provient de lacunes de fer dans les sites octaédriques que forme le sous-réseau de l'oxygène. La structure des produits trempés a été très étudiée et différents modèles ont été proposés. Ainsi Roth (5) admet des agrégats de lacunes et ions Fe^{3+} qui préfigurent la magnétite et Koch (6) un arrangement de défauts répartis selon une maille cubique simple dont le paramètre vaut trois fois celui de la maille initiale. Fender (7) et Evrard (8) proposent un ordre à plus grande distance avec des mailles dont le paramètre vaut respectivement cinq et sept fois celui de FeO.

Toutes ces études ont été effectuées par diffraction des rayons X ou des neutrons. Nous utilisons ici la sensibilité supérieure de la diffraction électronique pour déterminer l'ordre éventuel des défauts. De tels clichés ont été publiés (9) mais sans indiçage.

Le protoxyde de fer est préparé par réduction d'hématite dans une atmosphère contrôlée H_2-H_2O à 900°C selon le procédé habituel [(3), (4)], mais le produit est soumis à une trempe rapide dans un courant d'hélium. La qualité de la trempe est contrôlée en vérifiant l'absence de magnétite par mesure du moment magnétique, diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer. Nous avons étudié cinq compositions dont l'analyse chimique suit : $Fe_{0,935}O$, $Fe_{0,925}O$, $Fe_{0,913}O$, $Fe_{0,902}O$, $Fe_{0,890}O$. Les poudres sont finement broyées sous acétone pour éviter tout échauffement. Après broyage, aucune modification n'intervient sur le cliché de diffraction de rayons X. Les clichés de microdiffraction électronique sont effectués à l'aide d'un microscope « Philips » EM 300 équipé d'une platine goniométrique. Seuls les bords des grains diffractent. Nous avons effectué de nombreuses coupes dont [110], [111], [112], [123], [114], [125] sur plusieurs grains pour les différentes compositions. Nous retrouvons les taches du réseau cubique à faces centrées de la structure de type NaCl du protoxyde de fer. Nous présentons planche I quelques coupes : la zone [112] relative à trois compositions différentes et la zone [123] relative à la plus forte concentration en défauts, $Fe_{0,890}O$. Nous remarquons une variation légère du paramètre en fonction de la teneur en défauts. En plus des taches citées, spécifiques de la structure de FeO, nous pouvons indicer

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Clichés de microdiffraction électronique de poudre de protoxyde de fer trempé à l'hélium à partir de 900°C pour différentes compositions.

(*a*), (*b*), (*c*) zones [112] pour les compositions $Fe_{0,890}O$, $Fe_{0,902}O$ et $Fe_{0,935}O$.

(*d*) Indiçage des coupes [112].

(*e*) Zone [123] pour $Fe_{0,890}O$.

(*f*) Indiçage de la coupe [123].

l'ensemble des taches observées selon un réseau cubique à faces centrées dont le paramètre de la maille est double de celui de la maille de FeO. Les indices des figures de la planche I sont donnés en fonction de cette maille. Les taches de surstructure que l'on observe sont dues à l'arrangement des défauts structuraux qui proviennent de la non-stœchiométrie. Elles sont d'autant plus intenses que l'écart à la stœchiométrie est plus marqué (*pl.* I, *fig. a, b, c*). Il est possible de vérifier que ces taches ne proviennent pas d'une fine couche de magnétite due à une légère oxydation de FeO. La magnétite a certes un paramètre sensiblement double de celui de FeO, mais son groupe d'espace F_{d3m} interdit les taches (222), (200), (420), ... Or, on observe de telles taches, qui alors ne pourraient provenir que d'une double diffraction. Leur intensité serait moindre que celle des taches fondamentales qui leur ont donné naissance. On observe le contraire. De toutes façons, la précision obtenue sur le paramètre par le microscope électronique (0,05 Å) est bien suffisante pour écarter l'hypothèse de la magnétite.

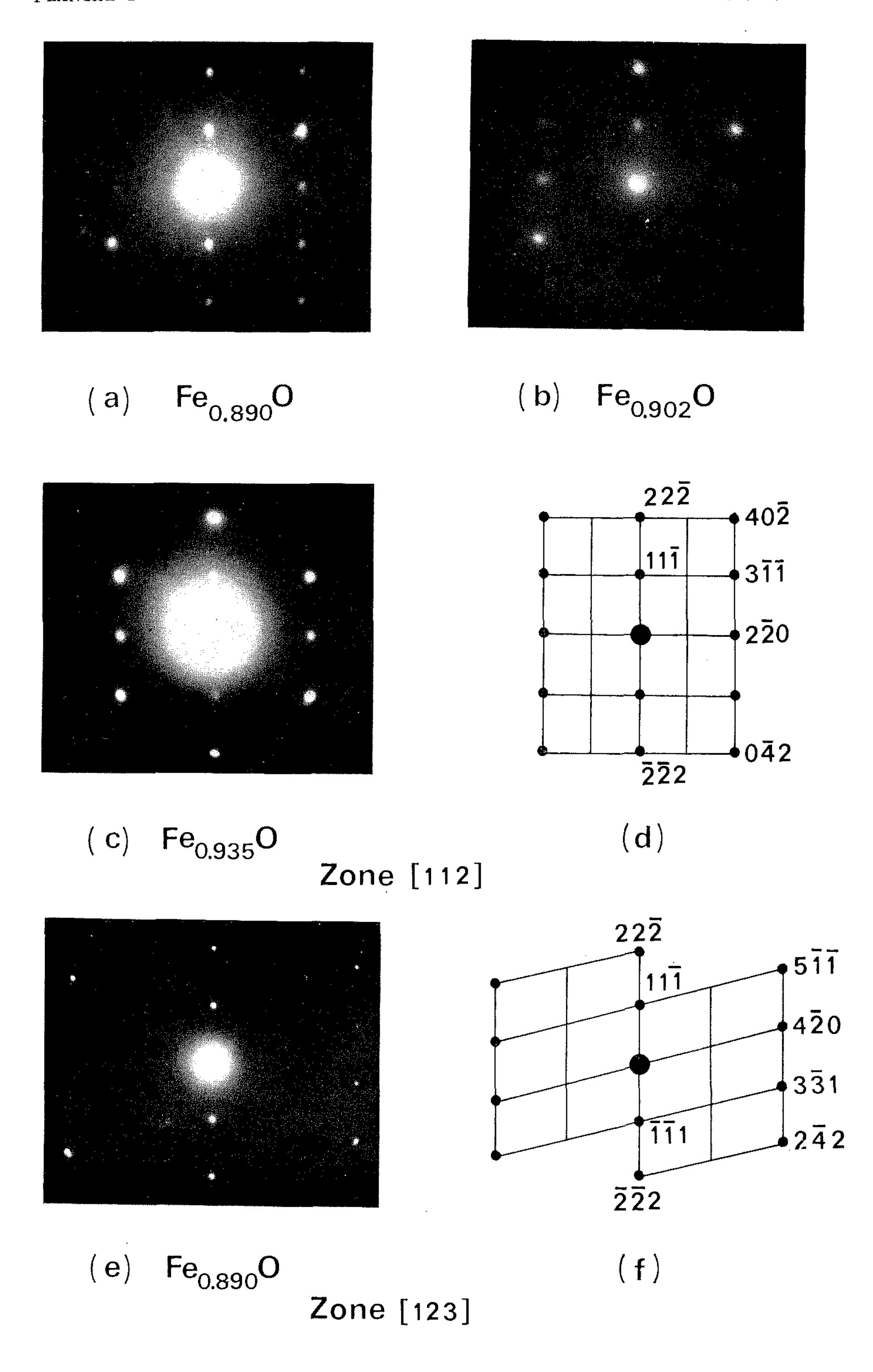
Cette étude a montré que les défauts de non-stœchiométrie dans le protoxyde de fer trempé sont ordonnées selon une maille cubique à faces centrées de paramètre double de celui de FeO. Elle n'a été possible que par l'utilisation de la diffraction électronique, jointe à une trempe à l'hélium suffisamment rapide pour éviter les stades de préprécipitation décrits par J. Manenc ([10]).

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 152.
(2) J. BENARD, *Ann. Chim.*, 12, 1939, p. 5.
(3) R. COLLONGUES, *Thèse*, 1954, Paris.
(4) F. MARION, *La Documentation métallurgique*, 87, 1955, p. 136.
(5) W. L. ROTH, *Acta Crist.*, 13, 1960, p. 140.
(6) F. KOCH et J. B. COHEN, *Acta Crist.*, B, 25, 1969, p. 275.
(7) B. E. F. FENDER et F. D. RILEY, *J. Phys. Chem. Soc.*, 30, 1969, p. 793.
(8) O. ÉVRARD, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 63.
(9) I. HERAI, B. THOMAS, J. MANENC, et J. BENARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4528.
(10) J. MANENC, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 51, 1968, p. 594.

Ch. Le C., J. P. M. et J. M. G. :
Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy,*

F. J. : *Laboratoire de Chimie du Solide,*
associé au C. N. R. S. sous le n° 158,
Université de Nancy I,
54500 *Vandœuvre.*



(a) $Fe_{0.890}O$ (b) $Fe_{0.902}O$

(c) $Fe_{0.935}O$ (d)

Zone [112]

(e) $Fe_{0.890}O$ (f)

Zone [123]

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans un système ternaire par chromatographie gaz-liquide.* Note (*) de MM. **Claude Éon**, **Claude Pommier** et **Georges Guiochon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies molaires d'excès de composés aromatiques hétérocycliques ont été déterminés dans des solvants constitués par des mélanges squalane-tétrachlorophtalate de dibutyle. On discute l'interprétation des résultats.

La détermination du coefficient d'activité à dilution infinie d'un soluté volatil dans un liquide non volatil est couramment réalisée par chromatographie en phase gazeuse : le solvant non volatil constitue la phase fixe et le soluté volatil est injecté dans le courant de gaz vecteur. Le coefficient d'activité γ_i^∞ du soluté est donné par la relation [1] :

$$\gamma_i^\infty = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{P}_i^0\,\mathrm{K_R}\,\mathrm{V_S^0}} \exp\left[-\frac{\mathrm{P}_i^0}{\mathrm{RT}}(\mathrm{B}_{ii} - \mathrm{V}_i^0)\right], \qquad (1)$$

où P_i^0 est la pression de vapeur saturante du soluté i;
B_{ii} est le second coefficient du viriel du soluté;
$\mathrm{K_R}$ le coefficient de partage du soluté;
V_i^0 le volume molaire du soluté;
$\mathrm{V_S^0}$ le volume molaire de la phase liquide,
toutes ces grandeurs étant déterminées à la température T de la colonne.

Cette équation n'est en fait valable que si le phénomène de distribution du soluté entre la phase mobile et la phase fixe est uniquement un phénomène de dissolution; cela suppose donc que les adsorptions physiques ou chimiques de ce soluté aux interfaces gaz-liquide et liquide-solide sont nulles ou négligeables. On peut vérifier ce point en mesurant les volumes de rétention spécifiques du soluté sur des remplissages constitués de supports solides de différentes surfaces spécifiques imprégnés à différents taux de phase liquide : les valeurs trouvées doivent être constantes.

Nous avons déterminé par cette méthode chromatographique les coefficients d'activité d'un certain nombre de composés aromatiques hétérocycliques dans des phases liquides constituées par un mélange binaire squalane-tétrachlorophtalate de dibutyle (TCDB). Le squalane est un hydrocarbure saturé, solvant inactif non polaire; le tétrachlorophtalate de dibutyle est un composé accepteur d'électrons pouvant donner des associations par « transfert de charge » avec des solutés donneurs d'électrons.

Les résultats des mesures de pression de vapeur et de coefficients du viriel des solutés, permettant le calcul de γ_i^∞ selon l'équation (1), ont été publiés par ailleurs [2].

Les valeurs des coefficients d'activité γ_i^∞ des solutés étudiés, en solution dans le squalane et dans le tétrachlorophtalate de dibutyle purs, à 80,3°C, sont reportées dans le tableau. Nous avons également mentionné les grandeurs thermodynamiques d'excès déterminées dans le domaine 60,3-100,3°C à partir des relations classiques :

$$\frac{\partial \mathrm{Ln}\, \gamma_i^\infty}{\partial \frac{1}{\mathrm{T}}} = \overline{\Delta \mathrm{H}_i^{\mathrm{E}}}, \tag{2}$$

$$\mathrm{RTLn}\, \gamma_i^\infty = \overline{\Delta \mathrm{G}_i^{\mathrm{E}}}, \tag{3}$$

$$\overline{\Delta \mathrm{G}_i^{\mathrm{E}}} = \overline{\Delta \mathrm{H}_i^{\mathrm{E}}} - \mathrm{T}\, \overline{\Delta \mathrm{S}_i^{\mathrm{E}}}. \tag{4}$$

Ces coefficients γ_i^∞ sont des coefficients d'activité expérimentaux macroscopiques, c'est-à-dire qu'ils prennent en compte la non-idéalité de la solution due en particulier à la formation réversible d'associations soluté-solvant.

TABLEAU

Coefficients d'activité et grandeurs thermodynamiques d'excès des solutés dans les deux solvants purs à 80,3°C

		Dans le squalane				Dans le TCDB			
Nos	Soluté	γ_i^∞	ΔG_i^E ([a])	ΔH_i^E ([a])	ΔS_i^E ([b])	γ_i^∞	ΔG_i^E ([a])	ΔH_i^E ([a])	ΔS_i^E ([b])
1.	Furanne	0,749	–0,84	1,83	7,58	0,554	–1,73	– 1,30	1,21
2.	Méthyl-2 furanne	0,755	–0,82	2,0	8,0	0,602	–1,48	– 1,77	– 0,81
3.	Thiophène	0,685	–1,1	4,38	15,5	0,469	–2,22	0,25	7,0
4.	Méthyl-2 thiophène	0,705	–1,02	1,72	7,77	0,504	–2,00	– 3,20	– 3,38
5.	Méthyl-3 thiophène	0,723	–0,95	2,32	9,26	0,520	–1,91	– 2,40	– 1,38
6.	Diméthyl-2.5 thiophène	0,676	–1,14	0,17	3,73	0,476	–2,17	– 4,67	– 7,07
7.	Éthyl-2 thiophène	0,670	–1,17	– 0,12	2,98	0,515	–1,95	– 3,01	– 3,02
8.	Chloro-2 thiophène	0,578	–1,6	– 2,59	– 2,79	0,383	–2,81	– 6,37	–10,0
9.	Dichloro-2.5 thiophène	0,51	–1,93	– 8,7	–19,1	0,39	–2,76	–12,7	–28,2
10.	Bromo-2 thiophène	0,44	–2,39	–11,6	–26,1	0,27	–3,83	–17,2	–37,9
11.	Bromo-3 thiophène	0,51	–1,93	–10,9	–25,5	0,29	–3,60	–17,6	–39,6
12.	Dibromo-3.4 thiophène	0,47	–2,18	–13,9	–33,2	0,20	–4,60	–25,1	–58,1
13.	Iodo-2 thiophène	0,49	–2,05	–12,4	–29,2	0,26	–3,88	–20,9	–48,1
14.	Benzène	0,623	–1,38	1,8	9,3	0,457	–2,29	– 2,78	– 1,38

([a]) En kilo joules.mole^{-1}.
([b]) En joules.mole^{-1}.degré$^{-1}$.

La correction de non idéalité de la phase gazeuse apportée par le terme exponentiel de l'équation (1) est d'autant plus importante que le soluté est plus volatil. Afin de montrer l'utilité de cette correction, nous avons calculé γ_i^∞ en tenant compte et sans tenir compte de la non-idéalité de

la phase gazeuse : à 80,3°C dans le squalane, ces valeurs sont respectivement 0,686 et 0,749 pour le furanne, 0,666 et 0,685 pour le thiophène, 0,492 et 0,495 pour l'iodo-2 thiophène. Pour ce dernier composé peu volatil, la détermination expérimentale de B_{ii} n'a pas été possible (²) et le calcul a été fait en prenant une valeur de B_{ii} certainement trop grande, de — 3 000 cm³ (²).

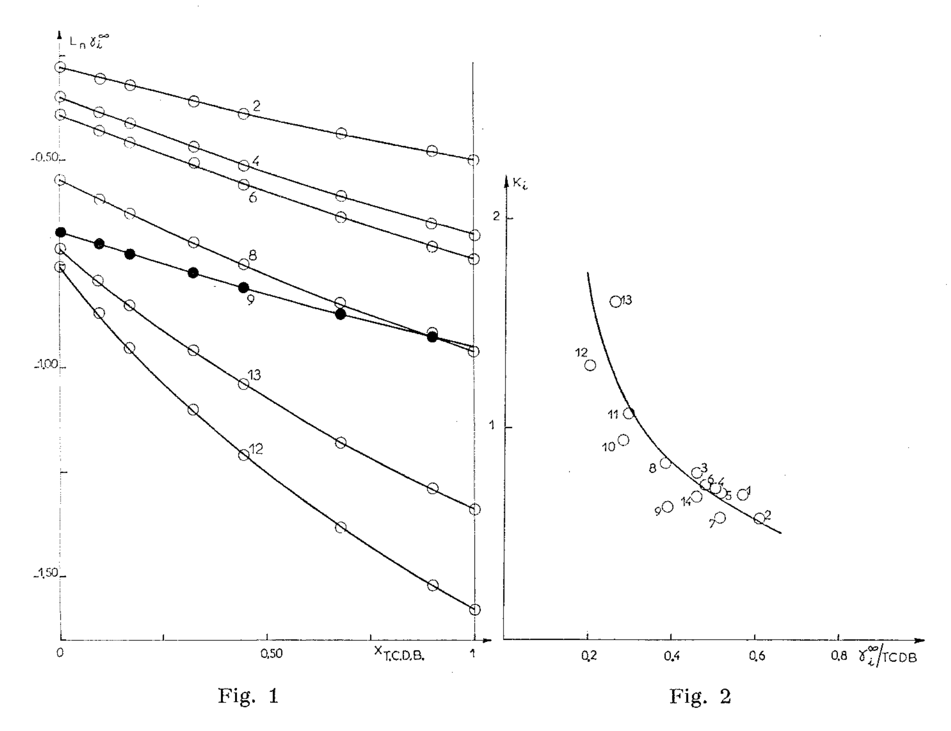


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variation de γ_i^∞ en fonction de la composition de la phase liquide squalane-tétrachlorophtalate de dibutyle, à 80,3°C.
Solutés : *voir* numéros du tableau.

Fig. 2. — Corrélation entre la constante d'association K_i et le coefficient d'activité γ_i^∞ des solutés dans le tétrachlorophtalate de dibutyle, à 80,3°C.
Solutés : *voir* tableau.

La figure 1 montre, pour quelques solutés, la variation de γ_i^∞ en fonction de la composition de la phase liquide.

Dans le squalane, solvant inerte, tous les solutés ont un coefficient d'activité nettement inférieur à l'unité à cause de la différence importante de taille entre les molécules de soluté et de solvant. Cet écart à l'idéalité est encore plus accentué pour les molécules polaires des dérivés halogénés. En présence de tétrachlorophtalate de dibutyle, le coefficient d'activité diminue d'autant plus rapidement que le soluté est un donneur d'électrons

plus fort, à l'exception du dichloro-2.5 thiophène. Nous avons déjà montré [3] que ce composé se comporte différemment des autres dérivés halogénés du thiophène, sa constante de complexation étant anormalement faible par rapport à l'aromaticité du cycle étudiée par RMN.

La figure 2 montre que l'on observe une certaine corrélation entre γ_i^∞ du soluté dans le TCDB et la constante de complexation K_i de ce soluté. Cette corrélation n'est pas parfaite et ne permet pas de déduire K_i par la seule mesure de γ_i. En effet, ce coefficient d'activité macroscopique est un terme complexe dans lequel les coefficients d'activité microscopiques du donneur (D), de l'accepteur (A) et de l'association AD sont inconnus.

Ces mesures des coefficients d'activité d'un soluté volatil à dilution infinie dans un mélange binaire doivent pouvoir permettre, à partir d'un modèle de solution ternaire, d'accéder aux propriétés thermodynamiques du mélange de solvants non volatils. Ce point sera discuté ultérieurement.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) D. H. Everett, *Trans. Faraday. Soc.*, 61, 1965, p. 1637.
(2) C. Éon, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 1971, p. 408.
(3) C. Éon, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 2632.

Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les configurations des hydroxy-4 et mercapto-4 pyrimidines et de leurs dérivés.* Note (*) de M[me] **Marie-Thérèse Mussetta**, MM. **Mohamed Selim** et **Nguyen Quang Trinh**, présentée par M. Laffitte.

Les moments électriques en solution benzénique ou dioxannique ont été déterminés pour les hydroxy-4 et mercapto-4 pyrimidines et une série de leurs dérivés substitués ou non en 2 par un méthyle ou un phényle.

Ces moments ont été interprétés en termes de conformation préférentielle et ont permis d'évaluer dans les cas des molécules donnant lieu à tautomérie les pourcentages en forme tautomère prépondérante.

De nombreuses études par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, ultraviolette, de résonance magnétique nucléaire ou par mesure des constantes de basicité ont été faites sur les pyrimidines substituées en 2, 4 ou 6. Mais très peu de recherches [(1) à (4)] ont été effectuées sur les moments électriques de ces composés, depuis celles de Schneider et Halverstadt sur les thiouraciles-2 et -4.

La faible solubilité des hydroxy-4 et mercapto-4 pyrimidines a conduit les auteurs à les étudier à l'état solide ou sous forme de films pour les spectres infrarouges, en milieu aqueux ou alcoolique pour les spectres ultraviolets, et dans l'eau lourde, le DMSO, etc. pour la RMN. Il n'est pas évident *a priori* qu'on puisse étendre les informations structurales obtenues dans ces conditions à des solutions très diluées dans des solvants non polaires.

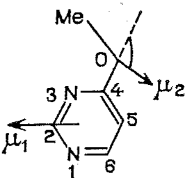
Tableau

N°	Composé	Solvant	μ (debye)
1.	Pyrimidine	B	2,28
2.	Hydroxy-4 pyrimidine ([a])	D	3,21
3.	Méthyl-3 dihydro-3.4 pyrimidinone-4	B	2,24
4.	Méthyl-1 dihydro-1.4 pyrimidinone-4	D	7,50
5.	Méthoxy-4 pyrimidine	D	1,82
6.	Mercapto-4 pyrimidine ([a])	B	2,95
7.	Méthyl-3 dihydro-3.4 pyrimidinethione-4	B	2,82
8.	Méthyl-1 dihydro-1.4 pyrimidinethione-4	D	7,43
9.	Méthylmercapto-4 pyrimidine	B	2,05
10.	Diméthyl-2.3 dihydro-3.4 pyrimidinone-4	B	3,03
11.	Diméthyl-1.2 dihydro-1.4 pyrimidinone-4	D	8,32
12.	Méthyl-2 méthoxy-4 pyrimidine	B	1,40
13.	Phényl-2 hydroxy-4 pyrimidine ([a])	B	3,00
14.	Phényl-2 méthyl-3 dihydro-3.4 pyrimidinone-4	B	2,65
15.	Phényl-2 méthoxy-4 pyrimidine	B	1,51
16.	Diméthyl-2.3 dihydro-3.4 pyrimidinethione-4	B	3,63
17.	Méthyl-2 méthylmercapto-4 pyrimidine	B	1,61
18.	Phényl-2 mercapto-4 pyrimidine ([a])	B	3,71
19.	Phényl-2 méthyl-3 dihydro-3.4 pyrimidinethione-4	B	3,76
20.	Phényl-2 méthylmercapto-4 pyrimidine	B	0,91

([a]) Composé potentiellement tautomérisable.

Nous avons déterminé en solution benzénique ou dioxannique les moments des pyrimidines substituées en 4 indiquées ci-avant qui ont été préparées par l'un d'entre nous (M. S.) [5].

La méthoxy-4 pyrimidine **5** ($\mu_{exp} = 1,82$ D) pourrait exister sous deux conformations planes (Me, N)-*cis* et (Me, N)-*trans*. La forme *cis* est normalement privilégiée, compte tenu de la répulsion réciproque des paires libres sp^2 de O et N dans le cas de la forme *trans*. Les calculs confirment ce point de vue :



$\vec{\mu}$ (**5**) $= \vec{\mu}_1$ (pyrimidine) $+ \vec{\mu}_2$ (anisole). Ils donnent μ (*cis*) $= 1,74$ D et μ (*trans*) $= 3,50$ D si on prend μ (pyrimidine) $= 2,28$ D, μ (anisole) $= 1,28$ D incliné à 109° sur l'axe $C_{ar}-O$. Cet angle a été calculé à partir du moment (1,71 D) du *p*-diméthoxybenzène [6] supposé partagé également en formes *cis* et *trans*. Le moment trouvé indique donc pour le composé **5** une conformation *cis* peu flexible [l'énergie de conjugaison de l'anisole étant élevée, de l'ordre de 3 à 4 kcal/mole [7]].

La méthyl-2 méthoxy-4 pyrimidine **12** et la phényl-2 méthoxy-4 pyrimidine **15** qui ont un moment expérimental de 1,40 et 1,51 D doivent avoir aussi la configuration *cis* peu flexible, les substituants méthyle et phényle provoquant normalement selon l'axe C (5) → C (2) une diminution légère du moment de la pyrimidine.

Le même calcul appliqué au dérivé sulfuré correspondant, la phénylmercapto-4 pyrimidine **9** conduit aux valeurs μ (*cis*) $= 1,07$ D, μ (*trans*) $= 2,37$ D si l'on prend μ (thioanisole) $= 1,34$ D, faisant un angle de 77° avec l'axe $C_{ar}-S$. Cet angle a été calculé à partir du moment 1,85 D du diméthylthio-1.4 benzène [8]. Le moment observé de **9** (2,05 D) est compatible avec une conformation de type *cis* flexible en raison de la faible énergie de conjugaison du groupe Ph—S [cette énergie dans le thioanisole n'étant que de 0,6 kcal/mole [7], [9]].

On peut aussi attribuer cette conformation *cis* flexible à la méthyl-2 méthylmercapto-4 pyrimidine **17** ($\mu = 1,61$ D) et à la phényl-2 méthylmercapto-4 pyrimidine **20** ($\mu = 0,91$ D). La diminution du moment de cette dernière molécule par rapport à celui du composé **9** est sensible. Une observation analogue a été faite [10] sur les phénylpyridines et montre que le remplacement d'un hydrogène dans le noyau de l'hétérocycle par un phényle cause une large polarisation du substituant phényle et un changement dans la distribution des électrons π. C'est ainsi que la phényl-2 pyridine présente un moment de 1,94 D (alors que le moment de la pyridine est de 2,20 D).

Si l'on considère les pyrimidones et pyrimidinethiones N-méthylées en 3 et que l'on compare entre eux les composés **3** et **7** ainsi que les couples de dérivés **10** et **16** ou **14** et **19**, on voit que les dérivés thioxo ont un moment supérieur de 0,6 D environ à celui des dérivés oxo (cette différence dépassant même 1 D quand le deuxième substituant est un phényle en 2). Ceci peut être attribué au fait que le moment mésomère du groupe N—C=S est plus grand que celui du groupe N—C=O ([11]), moment mésomère sensiblement supporté par la droite N...S ou N...O.

La connaissance des moments des molécules étudiées dans ce travail permet aussi d'aborder le problème de la tautomérie des hydroxy et mercapto-4 pyrimidines en solution dans un solvant non polaire.

Considérons par exemple la mercapto-4 pyrimidine **6**. Les trois formes suivantes peuvent théoriquement exister :

(a) (b) (c)

L'étude de ce composé pourra être faite en le comparant avec les trois dérivés **7**, **8** et **9** ne donnant pas lieu à tautomérie, ayant une structure sûre fixée par leur synthèse et dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un méthyle. Si nous acceptons les résultats de nombreux travaux en spectroscopie infrarouge qui s'accordent dans l'ensemble [([5]), ([12])] sur le fait que la forme (*c*) (structure mercaptée, ou structure énol dans le cas de l'hydroxy-4 pyrimidine) est presque inexistante, nous pourrons admettre que dans des solvants non polaires et peu actifs comme le benzène et le dioxanne, seules les deux formes (*a*) et (*b*) sont présentes. La comparaison des moments des dérivés **6** (μ = 2,95 D), **7** (μ = 2,82 D) et **8** (μ = 7,43 D) indique que la proportion de la forme pyrimidinethione protonée en 3 est de 97 %. Cette forme (*a*) est aussi très largement prépondérante dans les autres molécules potentiellement tautomérisables : 82 % pour l'hydroxy-4 pyrimidine **2**, 93 % pour la phényl-2 hydroxy-4 pyrimidine **13** et 100 % pour la phényl-2 mercapto-4 pyrimidine **18**.

(*) Séance du 2 avril 1973.

([1]) W. C. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 627.
([2]) W. C. Schneider et I. F. Halverstadt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2626.
([3]) H. Lumbroso et Mme J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3143.

([4]) H. LUMBROSO, C. PIGENET, Mme R. NASIELSKI-HINSKENS et R. PROMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1833.
([5]) P. LARDENOIS, Mme M. SELIM et M. SELIM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1858.
([6]) S. NAGAKURA et H. BABA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5693.
([7]) H. LUMBROSO, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 206; T. KOJIMA, *J. Phys. Soc.*, Japan, 15, 1960, p. 284; P. DELORME, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1439.
([8]) H. LUMBROSO et R. PASSERINI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 311.
([9]) PHAM VAN HUONG, M. COUZI et J. LASCOMBE, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1056.
([10]) C. W. CUMPER, R. F. A. GINMAN et A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4518.
([11]) C. PIGENET et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3743.
([12]) H. W. THOMPSON, D. L. NICHOLSON et L. N. SHORT, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 222; L. N. SHORT et H. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 168.

Laboratoire
de Chimie structurale,
U. E. R.
de Sciences exactes
et naturelles,
Université de Reims,
et Centre d'Études et de Recherches
de Chimie organique appliquée,
C. N. R. S.,
94300 *Thiais.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur le spectre RMN des têtes polaires de phospholipides.* Note (*) de Mlle **Hélène Richard** et M. **Claude Lussan**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La structure et les propriétés physiques des chaînes aliphatiques des phospholipides ont été très étudiées ces dix dernières années, ce qui n'est pas le cas des têtes polaires. Il a été établi, par RMN du proton, en 1972 [(1), (2)] que la phosphocholine, la glycérophosphocholine et la lécithine sont en conformation gauche par rapport à la liaison $C_\alpha - C_\beta$ du groupe choline. Par contre, la phosphoéthanolamine qui ne diffère de la phosphocholine que par la substitution du groupement $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ par $\overset{+}{N}H_3$ est en libre rotation autour de la liaison $C_\alpha - C_\beta$ du groupe éthanolamine (2).

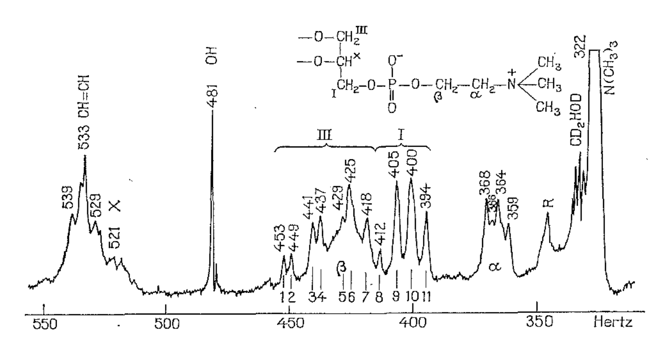


Fig. 1

Nous avons étudié par RMN l'action de composés susceptibles d'interagir avec les têtes polaires des phospholipides : ions métalliques et composés polaires.

Conditions expérimentales (3). — Le sel de Ca^{++} de la phosphocholine et la phosphoéthanolamine ont été respectivement fournis par « Fluka » et « Calbiochem ». La phosphatidylcholine ou lécithine a été préparée à partir du jaune d'œuf par la méthode de Singleton et coll. (4).

Les spectres RMN du proton ont été effectués à l'aide d'un spectromètre HA 100 « Varian ». Le TMS a été, suivant les cas utilisé en référence interne ou externe.

Résultats expérimentaux. — 1° *Étude des têtes polaires dans* D_2O. — Les spectres RMN de la phosphocholine et de la phosphoéthanolamine dans D_2O seule ont été comparés aux spectres dans D_2O contenant des

ions Na^{+}, K^{+}, Mg^{++}, puis Ca^{++} dans des proportions équimoléculaires par rapport au soluté .Cette addition d'ions ne modifie pas la forme des massifs des protons α et β, donc la conformation. Elle ne modifie pas non plus notablement la valeur des déplacements chimiques.

2° *Étude de la lécithine dans des solvants polaires, non polaires, mixtes.* — Le spectre de la lécithine n'est bien résolu que lorsque le solvant est CD_3OD (*fig.* 1) parce que dans ce cas la lécithine ne forme pas de micelles [5]. Au contraire dans $CDCl_3$ (*fig.* 2), par exemple, la formation de micelles diminue les mouvements moléculaires et par conséquent, élargit les raies de la tête polaire.

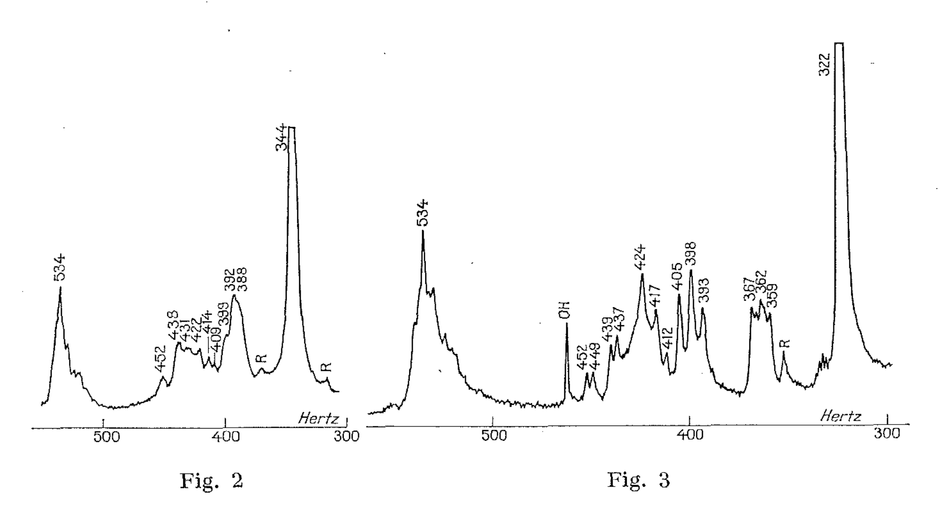


Fig. 2 Fig. 3

Ainsi on constate que lorsqu'on passe d'une solution de lécithine dans $CDCl_3$ (solvant peu polaire) à une solution dans CD_3OD (solvant polaire), les massifs CH_2 (α) et $N(CH_3)_3$ sont déplacés de $0{,}2.10^{-6}$ vers les champs forts (*fig.* 1 et 2), alors que les déplacements des massifs des protons aliphatiques et ceux du glycérol sont inchangés.

Le tableau montre que lorsqu'on ajoute à une solution de lécithine dans $CDCl_3$ des solvants polaires tels que D_2O, CD_3OD, $(CH_3)_2SO$ (DMSO), dans des proportions allant de 4 à 12 M par mole de lécithine, on observe aussi un déplacement des mêmes massifs de $0{,}1$ à $0{,}2.10^{-6}$ vers les champs forts alors que les protons du glycérol et aliphatiques sont inchangés. L'addition progressive de ces solvants provoque un déplacement progressif des massifs.

Discussion. — Les ions métalliques intervenant dans le milieu biologique n'ont pas d'influence sur le spectre RMN des têtes polaires des phospholipides. Ils ne sont donc pas susceptibles de modifier leur conformation.

Les variations de déplacements chimiques constatées lors du passage des solutions de lécithine d'un solvant non polaire à un solvant polaire suggèrent qu'il existe une interaction forte soluté-solvant ([6]). Cette constatation est étayée par l'étude de la lécithine dans des solvants mixtes. Il suffit, en effet, d'ajouter quelques moles de solvant polaire par mole de lécithine pour observer une variation appréciable du déplacement chimique : ceci montre qu'il existe une forte affinité entre D_2O, CD_3OD ou $(CH_3)_2SO$ et la tête polaire de la lécithine; ainsi quelques molécules suffisent pour solvater la tête polaire et lui imposer le même déplacement chimique que celui qui existerait dans ce solvant pur (tableau et *fig.* 1 et 3).

TABLEAU

Déplacements chimiques des raies du spectre RMN de la lécithine dans différents solvants : protons CH=CH, CH_2 (I), CH_2 (III), CH_2 (β), CH_2 (α) *et* N $(CH_3)_3$

Solvant	CH=CH	CH_2 (III) (de 1 à 7) 1	7	CH_2 (I) (de 8 à 11) 8	11	([a])	([b])	([c])
CD_3OD	5,33	4,53	4,18	4,12	3,94	4,30	3,64	3,22
$CDCl_3$ + 12 M CD_3OD/M lécithine	5,34	4,52	4,17	4,12	3,93	4,30	3,62	3,22
$CDCl_3$ + 4 M CD_3OD/M lécithine	5,32	4,48	4,16	4,11	3,92	4,30	3,68	3,26
$CDCl_3$ + 6 M D_2O/M lécithine	5,33	4,48	4,16	4,11	3,94	4,30	3,65	3,23
$CDCl_3$ + 4 M D_2O/M lécithine	5,34	4,48	4,13	4,09	3,91	4,35	3,79	3,34
$CDCl_3$ + 7,5 M DMSO/M lécithine	5,32	4,49	4,15	4,08	3,91	4,30	3,75	3,32
$CDCl_3$ + 4,4 M DMSO/M lécithine	5,32	4,51	4,16	4,10	3,92	4,30	3,80	3,36
$CDCl_3$	5,34	4,52	4,14		3,92	4,35	3,90	3,44

([a]) CH_2 (β); ([b]) CH_2 (α); ([c]) N $(CH_3)_3$.

L'ordre de grandeur de la quantité de D_2O pouvant se fixer sur la tête polaire est compatible avec les résultats de Phillips et coll. ([7]). Cependant, nous observons un phénomène continu, ce qui ne nous permet pas, comme ils le suggèrent, de distinguer une première fixation d'eau sur le phosphate suivie d'une fixation sur le reste de la tête polaire : les raies CH_2 (α) et N $(CH_3)_3$ sont affectées de la même façon au fur et à mesure qu'on ajoute le solvant polaire.

De plus, du fait que les raies du glycérol et du CH_2 (β) ne sont pratiquement pas perturbées par l'addition d'un solvant polaire à une solution de lécithine dans le chloroforme, il peut être supposé que la tête polaire

de la lécithine n'est pas constituée par l'ensemble des groupements glycérophosphocholine, mais se limite seulement aux groupes CH_2 (α) et $N(CH_3)_3$ de la choline.

(*) Séance du 19 mars 1973.
(1) A. Andrieux, J. Dufourcq et C. Lussan, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 2358.
(2) J. Dufourcq et C. Lussan, *F. E. B. S.*, 26, 1972, p. 235.
(3) J. Favède et R. Bernon nous ont aidés.
(4) W. S. Singleton, M. S. Gray, M. L. Brown et J. L. White, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 53.
(5) P. H. Elworthy et D. S. Macintosh, *J. Pharm. Pharmacol.* 13, 1961, p. 633.
(6) R. F. Zurcher, *Progress in N. M. R. spectroscopy*; J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, 2, 1967, p. 205.
(7) M. C. Phillips, E. G. Finer et H. Hauser, *Biochim. Biophys. Acta*, 290, 1972, p. 397.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Magnétochimie et Chimie structurale,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CATALYSE. — *Oxydation du toluène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Robert Laugier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits initiaux d'oxydation ménagée (benzaldéhyde, acide benzoïque) résultent de l'attaque benzylique. Aux conversions élevées, ces produits sont dégradés : le benzaldéhyde reste le produit principal de la catalyse sur U-Mo-O et Fe-Mo-O, tandis que Ti-Mo-O, V-Mo-O et Sb-Mo-O forment surtout de l'anhydride maléïque et Bi-Mo-O du benzène.

L'oxydation benzylique du toluène est catalysée par un grand nombre d'oxydes métalliques simples à 400-500°C ([1]), les plus sélectifs étant ceux de vanadium, molybdène, tungstène et uranium. On retrouve ces éléments dans les oxydes mixtes signalés comme catalyseurs de cette réaction : V-Mo-O ([2]), U-Mo-O ([3]), Fe-Mo-O ([4]), Ce-Mo-O ([5]), Sn-V-O [([5]), ([6])], U-V-O ([4]), Pb-V-O ([3b]), U-W-O ([3b]).

Fig. 1. — Schéma réactionnel formel de l'oxydation du toluène.

Le présent travail porte sur la série des sept oxydes mixtes à base de molybdène : Ti-Mo-O, V-Mo-O, Fe-Mo-O, U-Mo-O, Sn-Mo-O, Sb-Mo-O, Bi-Mo-O, dont nous avons donné précédemment les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés catalytiques dans l'oxydation du benzène ([7]).

Le mélange air-toluène (rapport molaire : 75/1) passe sur un lit fixe de catalyseur maintenu à température constante entre 400 et 500°C, et les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase vapeur sur l'effluent ([2d]). On y trouve généralement, à côté du toluène non transformé et des produits de combustion totale, CO_2, CO, H_2O, le benzaldéhyde, l'acide benzoïque, les anhydrides maléïque et phtalique,

le benzène, et, dans quelques cas, la benzoquinone et le méthyl-diphényl-méthane. Le schéma réactionnel formel (*fig.* 1) qui rend compte de la filiation de tous ces corps a été établi dans le cas de V-Mo-O ([2d]) et paraît valable pour les autres catalyseurs mixtes. La voie *a* (attaque benzylique) prédomine; la voie *b* (duplication) est peu importante, et la voie *c* (attaque nucléaire) est le plus souvent négligeable. A titre d'exemple, la figure 2

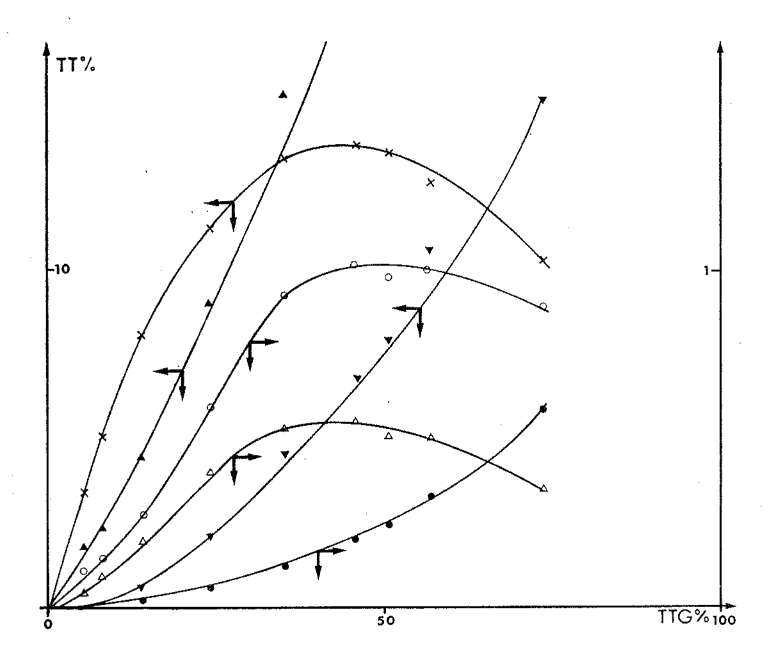


Fig. 2. — Oxydation du toluène sur le catalyseur Fe-Mo-O à 400°C.

Taux de transformation (TT %) du toluène en benzaldéhyde (×), acide benzoïque (○), anhydride maléique (△), benzène (●), CO (▼) et CO_2 (▲), en fonction du taux de transformation global (TTG %).

montre l'évolution du mélange avec la conversion dans le cas du catalyseur Fe-Mo-O à 400°C; les taux de transformation du toluène en produits de la réaction (TT %) sont rapportés au carbone.

Les données initiales (tableau I) sont obtenues par extrapolation à conversion nulle. La vitesse initiale de disparition du toluène rapportée à l'unité d'aire de l'oxyde catalyseur mesure l'activité. Ces activités, toutes supérieures à celle de MoO_3 pur, sont comprises, à 400°C, dans un intervalle assez restreint. Seul, le mixte Sn-Mo-O, beaucoup plus actif et peu sélectif, n'a pu être étudié au-dessus de 350°C. Les sélectivités initiales (rendements) indiquent que le benzaldéhyde reste dans tous les cas le principal produit d'oxydation ménagée, à côté de faibles quantités d'acide benzoïque et d'anhydride phtalique. L'anhydride maléïque n'ap-

paraît pas aux faibles conversions. A 400°C, le classement par sélectivité initiale en benzaldéhyde est

Fe-Mo-O > U-Mo-O > V-Mo-O > Bi-Mo-O > Sb-Mo-O > Ti-Mo-O.

Les trois premiers catalyseurs sont plus sélectifs que MoO_3 à la même température (42 %), et le rendement est amélioré aux températures plus élevées. Les deux derniers ont une sélectivité initiale plus élevée en acide benzoïque (10 %) et en anhydride phtalique (3 %); ces produits acides diminuent quand la température croît.

TABLEAU I

Vitesses et sélectivités initiales dans l'oxydation du toluène à 400°C

Catalyseur	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Activité ($\times 10^2$ mmole.h^{-1}.m^{-2})	21,5	27	26,4	8,8	3,8 (*)	18	5,5
Sélectivité (%) :							
Benzaldéhyde	24	54	63	58	8	37	40
Anhydride benzoïque	9,3	0	1,9	2	0	10	0,5
» phtalique	3,3	2,7	0	1,2	1,7	2,5	0,24
CO_2 + CO	47	30	33	35	89	42	55

(*) A 336°C.

a : Ti-Mo-O; *b* : V-Mo-O; *c* : Fe-Mo-O; *d* : U-Mo-O; *e* : Sn-Mo-O; *f* : Sb-Mo-O; *g* : Bi-Mo-O.

TABLEAU II

Maximums de transformation du toluène en produits d'oxydation ménagée

Catalyseur	*a*	*b*	*c*	*d*		*e*	*f*
Température (°C)	400	400	400	400	500	400	400
Maximums (TT %) :							
Benzaldéhyde	5,5	4,1	13,7	14,3	19,6	5,8	9
Acide benzoïque	6	8,2	1,0	0,8	1,3	3,4	0,2
Benzène	1,8	–	0,6	0,5	0,9	0,9	6,9
Anhydride maléique	10,2	12,5	0,5	4,8	4,8	15,6	0,26
» phtalique	4,8	2,5	0	0,2	0,1	1,25	0

a : Ti-Mo-O; *b* : V-Mo-O; *c* : Fe-Mo-O; *d* : U-Mo-O; *e* : Sb-Mo-O; *f* : Bi-Mo-O.

Comme dans l'exemple de la figure 2, les produits primaires de la réaction évoluent lorsque le taux de conversion augmente, et certains passent par des maximums, rapportés au tableau II. Le maximum du benzaldéhyde à 400°C classe les catalyseurs en deux groupes :

U-Mo-O > Fe-Mo-O > Bi-Mo-O ≫ Sb-Mo-O > Ti-Mo-O > V-Mo-O.

Pour les trois premiers, le maximum (9-14 %) est voisin de la valeur trouvée pour MoO_3 (11 %); pour les trois derniers, il est environ moitié de cette valeur (4-6 %). On retrouve bien ces deux groupes dans le classement par maximum en anhydride maléique à 400°C :

$$\text{Sb-Mo-O} > \text{V-Mo-O} > \text{Ti-Mo-O} \gg \text{U-Mo-O} > \text{Fe-Mo-O} > \text{Bi-Mo-O}.$$

Ce maximum est élevé (10-16 %) lorsque celui du benzaldéhyde est faible, et il est bas (0,2-5 %) dans le cas contraire. Il est intéressant de noter que ce classement coïncide presque exactement avec celui qui a été obtenu par la sélectivité initiale en maléïque dans l'oxydation du benzène à la même température ([7]), ce qui confirme bien notre schéma réactionnel. La formation d'anhydride phtalique, toujours plus faible, est toutefois assez parallèle à celle de l'anhydride maléïque; il en est de même pour l'acide benzoïque.

Enfin, le catalyseur Bi-Mo-O se distingue par un maximum en benzène comparable au maximum du benzaldéhyde à 400°C et supérieur à 450°C. Cette remarque est à rapprocher de la réaction de déméthylation du toluène en benzène observée récemment par passage de cet hydrocarbure sur Bi-U-O à 400-500°C ([8]).

Au point de vue pratique, et bien que les compositions de nos catalyseurs mixtes n'aient pas encore été optimisées, nous concluons que les formules U-Mo-O et Fe-Mo-O sont indiquées pour la conversion du toluène en benzaldéhyde à 450-500°C; elles donnent une conversion maximale de 18-20 % en aldéhyde avec un rendement de 37-38 % molaire par rapport au toluène, ce rendement pouvant être très supérieur à des taux de conversion plus faibles. Nos résultats sont en bon accord avec les données de la littérature ([9]) pour U-Mo-O.

(*) Séance du 2 avril 1973.

([1]) J. E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 541.

([2]) (*a*) Selden Co., U. S. Patent n° 1.284.887, 1918; (*b*) O. Hibino et S. Morita, *Nippon Kagaku Zasshi*, 78, 1957, p. 1764; (*c*) P. Mars, *Thèse de Doctorat*, Université de Delft, 1958; (*d*) J.-E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 650.

([3]) (*a*) Barrett Co., Brit. Patent n° 189.091, 1923; (*b*) W. G. Parks et J. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1936, p. 319; (*c*) I. F. P., Brevet français n° 1.568.763, 1969.

([4]) D. Bigalli, *Engenheria e quim.*, 2, 1950, p. 7; *Chem. Abst.*, 45, 1951, p. 1972.

([5]) J. G. W. Rajindar et R. K. Narasnig, *Trans. Ind. Inst. Chem. Eng.*, 10, 1968, p. 16.

([6]) E. B. Maxted, *J. Soc. Chem. Ind.*, 47, 1928, p. 101 T.

([7]) J. E. Germain et R. Laugier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 371.

([8]) J. G. S. de Jong, C. H. E. Guffens et H. S. Van der Baan, *J. Catalysis*, 26, 1972, p. 401.

([9]) W. L. Faith, D. B. Keyes et R. L. Clark, *Industrial Chemicals*, 3e éd., J. Wiley, New York, p. 120.

Laboratoire de Catalyse organique,
École supérieure
de Chimie industrielle de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE ORGANIQUE. — *Hydrogénolyse du butane sur platine-alumine.* Note (*) de Mmes **Ginette Leclercq**, **Janine Trochet** et M. **Raymond Maurel**, transmise par M. Marcel Prettre.

Alors que pour le cyclopentane, étudié précédemment, l'hydrogénolyse donne un seul produit, le pentane, on observe dans le cas du butane la rupture de l'une ou l'autre des deux liaisons C—C et aussi une isomérisation squelettale.

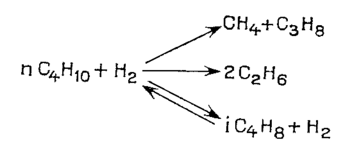
En faisant varier la dispersion du métal par traitements thermiques sous hydrogène, on constate que l'activité totale du catalyseur pour les transformations du butane n'est pas proportionnelle à l'aire métallique ni à l'activité pour l'hydrogénolyse du cyclopentane. En outre, la sélectivité n'est pas constante. L'hydrogénolyse de chaque type de liaison C—C est donc une réaction « exigeante » particulière.

Nous avons montré précédemment ([1]) que l'activité du catalyseur platine-alumine pour l'hydrogénolyse du cyclopentane en pentane n'est pas en général en relation simple avec l'aire métallique et constitue donc une réaction « exigeante » au sens de Boudart ([2]).

Il était intéressant de savoir si d'autres réactions d'hydrogénolyse catalytique de liaisons C — C rentrent dans cette catégorie. On sait déjà que cela n'est pas le cas pour le cyclopropane, dont l'hydrogénolyse est une réaction « facile » ([3]). Par ailleurs le cycle à cinq chaînons peut être un cas particulier puisqu'il intervient, à l'exclusion de tout autre dans l'isomérisation des hexanes sur métal ([4]).

Nous avons donc entrepris l'étude de l'hydrogénolyse de divers hydrocarbures, en commençant par le butane.

La réaction est conduite en réacteur à flux sur catalyseurs $Pt\text{-}Al_2O_3$ à la température de 300°C et à la pression atmosphérique avec un rapport molaire H_2/butane = 9. On observe trois réactions parallèles : hydrogénolyse en bout de chaîne, hydrogénolyse de la liaison médiane et isomérisation :



L'importance de l'isomérisation dépend de la nature du support. Pour la minimiser nous avons choisi, après divers essais une alumine « Rhône-Progil » type CBL_1 d'aire BET 180 m²/g. On l'imprègne d'acide chloroplatinique jusqu'à une teneur de 1 % en platine, on réduit sous hydrogène à 300°C et on traite pendant 2 à 3 h à des températures variant de 300 à 500°C. Avec ces catalyseurs, l'isomérisation est toujours inférieure à 7 % du taux de transformation global et nous la négligerons.

Par analyse chromatographique des produits à faible taux de transformation, on mesure les vitesses d'hydrogénolyse en bout de chaîne V_1,

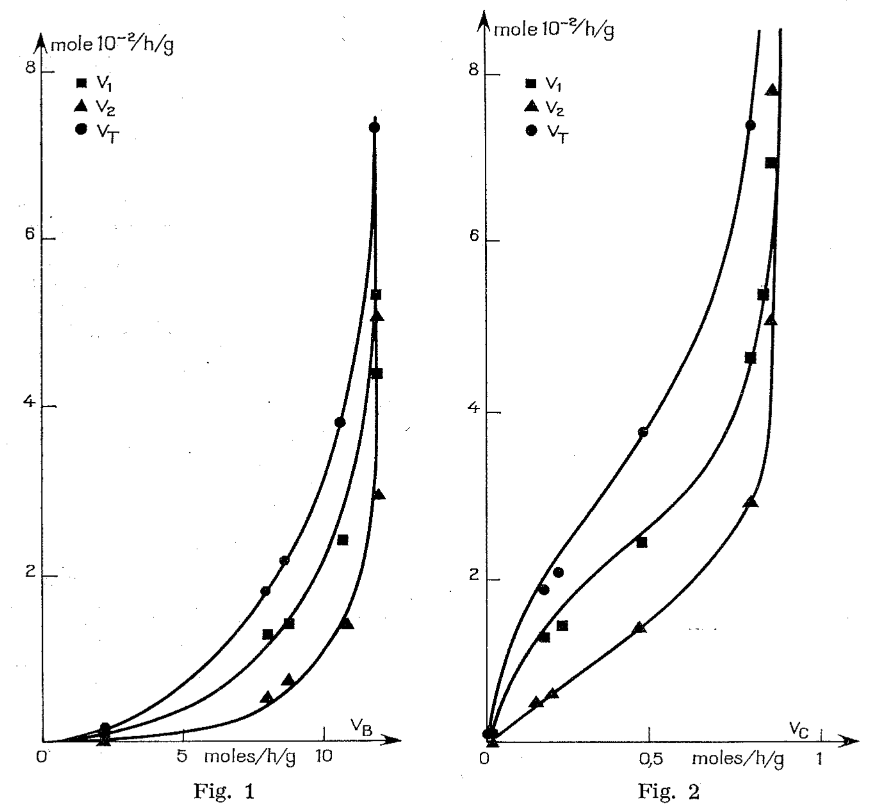


Fig. 1. — Vitesses d'hydrogénolyse du butane en fonction de la vitesse d'hydrogénation du benzène.

Fig. 2. — Vitesses d'hydrogénolyse du butane en fonction de la vitesse d'hydrogénolyse du cyclopentane.

en milieu de chaîne V_2, d'où la vitesse totale d'hydrogénolyse $V_T = V_1 + V_2$ et la sélectivité $S = V_1/V_2$.

L'activité des catalyseurs Pt-Al_2O_3 dépend beaucoup du traitement thermique qui diminue l'aire du métal ([5]).

Pour chacun des échantillons de catalyseurs étudiés ici, qui diffèrent entre eux par le traitement thermique subi après réduction, nous avons mesuré les vitesses d'hydrogénolyse du butane V_1, V_2, et V_T définies ci-dessus, la vitesse d'hydrogénolyse du cyclopentane dans les mêmes conditions : V_C et la vitesse d'hydrogénation du benzène V_B à 150°C et à $P_{H_2} = 0,9$ atm. On sait que pour cette dernière réaction, qualifiée de « facile » ([2]) la vitesse est proportionnelle à l'aire métallique ([6]).

La figure 1 montre que les vitesses d'hydrogénolyse du butane ne sont pas proportionnelles à la vitesse d'hydrogénation du benzène, donc à l'aire métallique. En conséquence ces réactions sont de type « exigeant »

comme l'hydrogénolyse du cyclopentane, c'est-à-dire que seule une fraction de la surface, dont la proportion varie avec le traitement thermique, est active.

On aurait pu s'attendre à ce que la même partie de la surface métallique catalyse l'hydrogénolyse du cyclopentane et du butane. Alors, le rapport des vitesses V_1, V_2 et V_T à la vitesse du cyclopentane V_C devrait être le même pour tous les catalyseurs. La figure 2 montre que ce n'est pas le cas. En outre la sélectivité $S = V_1/V_2$ elle-même, n'est pas constante.

Pour rendre compte de l'effet du support sur la variation de vitesse de l'hydrogénolyse nous avons précédemment suggéré qu'elle se ferait préférentiellement sur les faces 1.1.0 du platine (7). Par contre Anderson (8) a proposé d'admettre que la déshydrocyclisation de l'hexane se produisait sur les sommets des cristallites de métal. L'hydrogénolyse, qui est la réaction inverse de la déshydrocyclisation se ferait alors sur ces mêmes sites.

Quelle que soit l'interprétation qui sera finalement retenue, nous désirons souligner que nos résultats ne peuvent pas s'interpréter en invoquant un seul type de sites actifs.

Par exemple, si l'on supposait que certaines réactions « exigeantes » se font *uniquement* sur les faces cristallines 1.1.0 ou sur les sommets d'un certain type, leurs vitesses devraient rester dans un rapport constant quel que soit le catalyseur. Puisque tel n'est pas le cas, on doit admettre qu'il existe *plusieurs* types de sites actifs en hydrogénolyse ayant chacun leur réactivité et leur sélectivité propres pour les divers hydrocarbures mais dont les proportions respectives peuvent changer avec la préparation du catalyseur.

Dans le cas du butane, le traitement thermique du catalyseur diminue l'activité mais surtout pour l'hydrogénolyse de la liaison médiane. La sélectivité de la rupture en bout de chaîne est fortement augmentée ce qui peut avoir un intérêt pratique.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) R. Maurel, Mme G. Leclercq et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 491.
(2) M. Boudart, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 20, 1969, p. 158.
(3) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, M. A. Dougharty et C. Girvin-Harkins, *J. Catalysis*, 6, (1), 1966, p. 92.
(4) C. Corolleur, S. Corolleur et F. G. Gault, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 385 et références antérieures.
(5) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 1041.
(6) P. C. Aben, J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *4th International congress on catalysis*, Preprint 31.
(7) G. Leclercq, J. Trochet et R. Maurel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 275.
(8) J. R. Anderson, R. J. Macdonald et Y. Shimoyama, *J. Catalysis*, 20, 1971, p. 147.

Université de Poitiers,
Groupe de Recherches sur la Catalyse en Chimie organique,
E. R. A. n° 371,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Spectrométrie de masse à haute température. Détermination des énergies d'atomisation des molécules gazeuses* Cu_2 *et* AlCu. Note (*) de MM. **Jean Perakis, Christian Chatillon** et **André Pattoret**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'identification des espèces gazeuses en équilibre avec l'alliage Al-Cu a été réalisée par spectrométrie de masse, de 1157 à 1882 K. L'enthalpie de vaporisation du cuivre ($\Delta H^0_{0\,vap} = 80,7 \pm 1$ kcal/mole) ainsi que les énergies d'atomisation de molécules gazeuses Cu_2 ($\Delta H^0_{0\,atom} = 47,3 \pm 2$ kcal/mole) et AlCu ($\Delta H^0_{0\,atom} = 50,9 \pm 2,5$ kcal/mole) ont été déterminées.

L'étude thermochimique de la phase gazeuse du système Al-Cu a été effectuée par spectrométrie de masse selon une méthode désormais classique [1] : l'alliage est contenu dans une cellule d'effusion constituée d'un creuset d'alumine et d'un couvercle en borure de titane logés dans une enveloppe en molybdène; le jet moléculaire issu de la cellule est collimaté par des diaphragmes puis ionisé par impact électronique; les ions sont accélérés sous 4 000 V, séparés par un prisme magnétique et collectés sur un multiplicateur d'électrons secondaires (spectromètre « Nuclide » 90 HT).

Les ions sont différenciés de ceux provenant des espèces résiduelles de même rapport masse sur charge grâce à un volet obturateur; ils sont identifiés d'après leur masse, leur abondance isotopique et leur potentiel d'apparition. Ces derniers ont été déterminés par la méthode d'extrapolation linéaire, en se référant au mercure. Les espèces observées sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I

Ions observés.....	Al^+	Al_2O^+	Cu^+	Cu_2^+	$AlCu^+$
Potentiels d'apparition (eV)	6,2 ± 0,2	7,8 ± 0,2	7,7 ± 0,2	7,4 ± 0,2	6,6 ± 0,2
	5,98 [2]	7,7 [2]	7,72 [2]	–	–
Molécules d'origine...	Al	Al_2O	Cu	Cu_2	AlCu

Les pressions d'équilibre sont déductibles des intensités ioniques mesurées d'après la relation

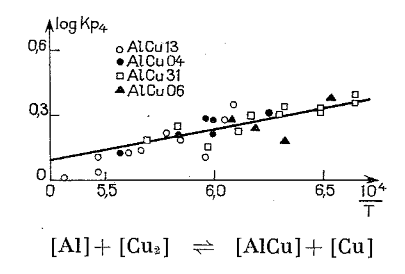
$$P_i S_i = I_i^+ T \quad \text{avec} \quad S_i = A \sigma_i \gamma_i f_i,$$

dans laquelle :

P_i est la pression partielle de l'espèce i;

σ_i sa section efficace d'ionisation;

f_i son facteur d'abondance isotopique;
γ_i le rendement de multiplicateur pour l'espèce i;
T la température Kelvin;
A un facteur instrumental maintenu constant pendant la durée de l'expérience.



[Al] + [Cu_2] $\rightleftharpoons$ [AlCu] + [Cu]

Toutes les intensités ioniques ont été mesurées pour une énergie des électrons ionisants égale à 19 eV. Nous avons étudié les équilibres suivants :

(1) $\langle Cu \rangle \rightleftharpoons [Cu]$,

(2) $(Cu) \rightleftharpoons [Cu]$

(3) $[Cu] + [Cu] \rightleftharpoons [Cu_2]$,

(4) $[Al] + [Cu_2] \rightleftharpoons [AlCu] + [Cu]$.

La détermination des enthalpies de réaction, à la température moyenne des mesures, par la méthode de la seconde loi de la thermodynamique ne nécessite aucun étalonnage :

$$\Delta H^0_T = -R\frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -R\frac{d \ln \pi\,(I_i^+ T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

L'exploitation des mesures par la méthode de l'entropie absolue, en général moins sujette à erreurs, nécessite de relier la constante d'équilibre aux intensités ioniques mesurées :

$$\Delta H^0_0 = -RT \ln K_p + T\,\Delta\ (\text{F. e. f.}),$$

ou

$$\Delta H^0_0 = -RT \ln \pi\left(\frac{I_i^+ T}{A\,\sigma_i\,\gamma_i\,f_i}\right) + T\,\Delta\ (\text{F. e. f.}).$$

Pour les équilibres (1) et (2), le facteur de sensibilité S_{Cu} a été déterminé en rapportant la perte de masse par effusion à la grandeur correspondante calculée par intégration sur l'ensemble des espèces ioniques au moyen de la relation de Hertz-Knudsen ([1]). Dans le cas des équilibres (3) et (4) le facteur instrumental n'intervient pas. Pour (3) nous avons admis $\sigma_{Cu_2}/\sigma_{Cu} = 1{,}5$ (3) et γ_i proportionnel à $M_i^{-1/2}$ (M_i : masse moléculaire de

l'espèce i), relation vérifiée par ailleurs pour le multiplicateur d'électrons utilisé. Pour l'échange isomoléculaire (4) nous avons admis une compensation interne [1] :

$$\pi(\sigma_i \gamma_i) = 1.$$

Les fonctions thermodynamiques nécessaires pour les calculs d'après la troisième loi, et pour ramener à 0 K les résultats de la seconde loi ont été tirées de tables thermochimiques [4] pour [Al], [Cu] et [Cu_2]. En l'absence de données spectroscopiques pour la molécule AlCu, nous avons admis les paramètres moléculaires ($r_e = 2{,}31$ Å et $\omega_e = 382$ cm^{-1}) et l'état électronique ($^1\Sigma$) estimés par Uy et Drowart [5] qui conduisent aux fonctions suivantes :

T (K)	1400	1500	1600	1700	1800	1900
F.e.f [AlCu] (± 1 u. e.) (cal.mole^{-1}.K^{-1})	61,6	62,2	62,7	63,3	63,8	64,2
$H^0_T - H^0_0$ [AlCu] (kcal.mole^{-1})	2,27	2,46	2,66	2,86	3,06	3,26

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau II.

TABLEAU II

Réactions étudiées	Intervalle de température (°K)	ΔH^0_0 (II) (kcal.mole^{-1})	ΔH^0_0 (III) (kcal.mole^{-1})
⟨Cu⟩ → [Cu] ; (Cu) → [Cu]	1157-1745	80,4 ± 1,5	80,7 ± 0,4
(Cu) + [Cu] → [Cu_2]	1429-1781	31 ± 2	33,4 ± 0,5
[Al] + [Cu_2] → [AlCu] + [Cu]	1500-1882	—7 ± 8	—3,5 ± 0,6
2 (Cu) → [Cu_2]	1429-1781	109,5 ± 5	-
[Cu_2] → 2 [Cu]	1429-1781	48,5 ± 3	-

Réactions étudiées	D^0_0 (III) (kcal.mole^{-1})	Valeurs retenues (kcal.mole^{-1})
⟨Cu⟩ → [Cu] ; (Cu) → [Cu]	-	$\Delta H^0_{0\,vap}$ (Cu) = 80,7 ± 1,0
(Cu) + [Cu] → [Cu_2]	$D^0_{0\,[Cu_2]}$ = 47,3 ± 0,8	$D^0_{0\,[Cu_2]}$ = 47,3 ± 2,0
[Al] + [Cu_2] → [AlCu] + [Cu]	$D^0_{0\,[AlCu]}$ = 50,8 ± 0,9	$D^0_{0\,[AlCu]}$ = 50,9 ± 2,5
2 (Cu) → [Cu_2]	-	-
[Cu_2] → 2 [Cu]	-	-

N. B. : Les erreurs mentionnées dans les colonnes 3, 4 et 5 représentent la dispersion statistique, celles indiquées dans la colonne 6 sont les incertitudes globales estimées.

Nos valeurs sont en très bon accord avec les résultats obtenus par Hersch [6] et Krupowski [7] pour l'enthalpie de vaporisation du cuivre;

Ackermann et coll. [8], Schissel [9], Drowart et Honig [10] pour l'énergie de dissociation de $[Cu_2]$. L'énergie d'atomisation de AlCu est, aux incertitudes près, identique à celle obtenue par Uy et Drowart [5] à partir d'un échange isomoléculaire différent :

$$[AlCu] + [S] \rightarrow [AlS] + [Cu] \quad D_0^0\,[AlCu] = 49,5 \pm 3,6 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) Ouvrages ou articles généraux :

(a) M. G. Inghram et J. Drowart, *Proc. Int. Symp. on High Temperature technology*, 1959, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, Londres.

(b) J. Drowart, *Proc. Int. Symp. on Condensation and Evaporation of Solids*, 1962, Gordon and Breach Science Publishers, New York, Londres.

(c) *The characterization of high-temperature vapors*, édité par J. L. Margrave, John Wiley et Fils, New York, Londres, Sydney (1967).

(d) *Ion production by electron impact*, édité par R. I. Reed, Academic-Press, Londres et New York (1962).

(e) J. Drowart, A. Pattoret et S. Smoes, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 8, 1967, p. 67.

(2) V. I. Vedemeyev, L. V. Gurvitch, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev, et Ya. L. Frankevitch, Éditeur : London Edward Arnold Ltd, Londres, 1966.

(3) T. A. Milne, *J. Chem. Phys.*, 28, 1953, p. 717. J. Berkowitz, H. A. Tasman et W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2170; L. N. Gorokhov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. R.*, 142, 1962, p. 113.

(4) *Janaf Thermochemical Tables* distribuées par Clearinghouse Nat. Bur. St. U. S. A.

(5) O. M. Uy et J. Drowart, *Trans Faraday Soc.*, 67, part. 5, 1971, p. 1293.

(6) H. W. Hersh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1529.

(7) A. Krupowski et J. Golonka, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Tech.*, 12, 1964, p. 69.

(8) M. Ackermann, F. E. Stafford et J. Drowart, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1784.

(9) P. Schissel, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1276.

(10) J. Drowart et R. E. Honig, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 581.

J. P. et Chr. C. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E. N. S. E. E. G.,
B. P. nº 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères;*

A. P. :
Commissariat à l'Énergie atomique,
Dec.-Pu, Sec. *b*-Pu,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude comparative des propriétés de catalyse électrochimique d'un bronze de tungstène au cobalt* $Co_{0,01}WO_3$ *et d'un trioxyde de tungstène* $WO_{2,99}$. Note (*) de Mlle Anne-Marie Alquié, MM. Antonio Aldaz [1], Gilles Crépy et Claude Lamy, présentée par M. Georges Champetier.

Ces deux composés possèdent un spectre R. P. E. semblable, dont les paramètres sont modifiés d'une manière analogue par adsorption de l'hydrogène (ou de l'oxygène). De mesures potentiodynamiques, il est déduit que l'adsorption est l'étape limitative dans l'oxydation de l'hydrogène à l'électrode $Co_{0,01}WO_3$.

Des études précédentes [[2], [3]] ont montré que les trioxydes de tungstène sous-stœchiométriques WO_{3-x} ont des propriétés catalytiques intéressantes pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène. Des bronzes oxygénés de tungstène T_xWO_3 (où T est un métal de transition), dont la structure électronique est voisine de celle des sous-oxydes, doivent posséder des propriétés catalytiques semblables.

L'objet de cette Note est de présenter les résultats de mesures de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.), et de mesures électrochimiques concernant l'oxydation de l'hydrogène à une électrode de bronze de tungstène au cobalt $Co_{0,01}WO_3$. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment pour l'oxyde $WO_{2,99}$.

Le bronze étudié, fourni par M. Pouchard, est préparé à partir de tungstate de cobalt, de dioxyde et de trioxyde de tungstène [4]. Ce composé se présente sous forme de poudre, cristallisant dans le système orthorhombique, et ayant un comportement semi-conducteur (*n*). Les atomes de cobalt, insérés dans le réseau à l'état de valence (II), constituent des centres donneurs ayant une énergie d'ionisation de l'ordre de 0,1 eV. Ce bronze ne donne un spectre R. P. E. à température ambiante qu'après traitement sous vide secondaire (10^{-6} Torr) à 450°C pendant une douzaine d'heures. Les mesures sous vide sont réalisées dans le tube de quartz ayant servi au prétraitement.

Les mesures électrochimiques et de résonance électronique sont effectuées avec une électrode constituée par la poudre de $Co_{0,01}WO_3$ pressée sur une grille de tantale. La cellule électrochimique adaptée au spectromètre R. P. E. et le système de mesures ont été décrits précédemment [5]. Le processus expérimental utilisé est le suivant. Tout d'abord les spectres R. P. E. de la poudre sèche sont enregistrés sous vide, puis au contact d'argon, d'hydrogène et après sa désorption par l'argon, d'oxygène. Après désorption des gaz actifs, une solution aqueuse H_2SO_4 0,1 N est introduite et le spectre est obtenu sous électrolyte désaéré. Ensuite, après l'adsorption de l'hydrogène (1re adsorption), on obtient les spectres R. P. E. et les courbes

intensité-potentiel. Après désorption sous argon, on enregistre la deuxième adsorption d'hydrogène. Enfin, l'oxygène est introduit et on enregistre sa cinétique d'adsorption et le spectre R. P. E. correspondant à l'équilibre.

Le bronze au cobalt possède dans tous les cas (sauf en présence d'oxygène) un spectre R. P. E. constitué par une seule raie de forme Lorentzienne semblable à celle obtenue avec l'oxyde $WO_{2,99}$ ([2]). Les paramètres du spectre, analysés de la façon usuelle, sont donnés dans le tableau,

TABLEAU

Paramètres R. P. E. du bronze $Co_{0,01}WO_3$ *et de l'oxyde* $WO_{2,99}$

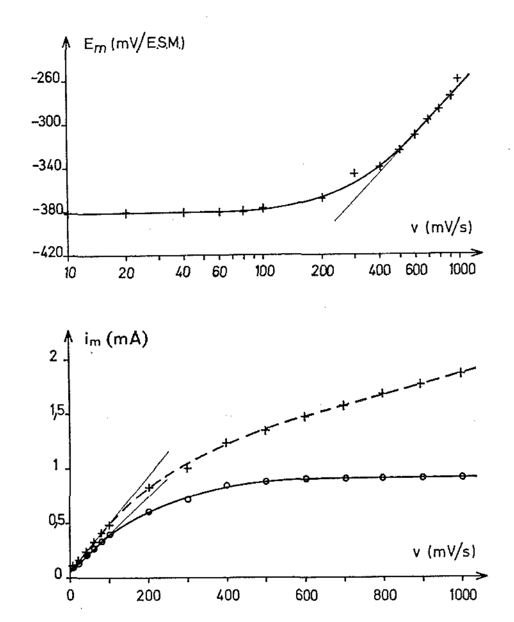
Système étudié	Type de gaz	ΔH (G)	T_1 (10^{-7} s)	T_2 (10^{-8} s)	*g*	N_c ($10^{15}/cm^3$)
$Co_{0,01}WO_3$ (sans électrolyte)	Vide	1,15	4,3	5,9	2,0031	0,033
	Ar	1,15	2,3	5,9	2,0032	0,08
	H_2	1,75	0,9	4,0	2,0033	0,13
	O_2	La raie disparait.				
$WO_{2,99}$ (sans électrolyte)	Vide	4,6	4,9	1,5	2,0023	1,8
	Ar	3,3	8,2	2,0	2,0029	1,6
	H_2	10,0	22	0,7	2,0031	65
	O_2	4,0	4,5	1,6	2,0031	1,1
$Co_{0,01}WO_3$ (avec électrolyte)	Ar	1,5	–	5,5	2,0030	0,02
	H_2	1,7	–	4,0	2,0032	0,08
	O_2	La raie disparait.				
$WO_{2,99}$ (avec électrolyte)	Ar	2,9	8,8	2,3	2,0031	1,7
	H_2	2,9	7,5	2,3	2,0032	3,9
	O_2	3,1	6,7	2,0	2,0022	1,8

où sont rassemblés à titre de comparaison les paramètres de la raie de l'oxyde. L'adsorption de l'hydrogène augmente l'intensité du signal, ce qui suggère que la chimisorption libère des électrons et conduit à l'espèce chargée H^+_{ads} (ou $H_3O^+_{ads}$ en milieu électrolytique). Il a été impossible de mettre en évidence par R. P. E. la production d'hydrogène atomique. Par ailleurs, l'adsorption de l'oxygène fait disparaître le spectre, en accord avec la production de l'espèce O_2^-, comme il a déjà été suggéré pour l'adsorption sur $WO_{2,99}$ ([2]). Mais contrairement à ce qui se passe pour l'oxyde $WO_{2,99}$, l'adsorption de l'électrolyte sur $Co_{0,01}WO_3$ ne bloque pas les sites d'adsorption de l'oxygène.

La cinétique d'adsorption de l'hydrogène a été suivie par la variation du potentiel de l'électrode en circuit ouvert en fonction du temps d'adsorption [*cf.* la figure 1 de ([3])]. Les courbes obtenues sont semblables à celles de l'oxyde $WO_{2,99}$, avec un potentiel initial plus cathodique (— 300 à — 400 mV/E. S. M., selon les conditions de traitement) et un

potentiel final très reproductible (— 550 mV/E. S. M.). La vitesse initiale d'adsorption est de l'ordre de 1 mV/s, comparable à celle obtenue avec $WO_{2,99}$.

Les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène ont été enregistrées en régime potentiodynamique à variation linéaire de potentiel (vitesse de balayage v variant de 1 mV/s à 5 V/s) à l'aide d'un système



Variation du potentiel du maximum E_m et de l'intensité du courant maximum i_m en fonction de la vitesse de balayage du potentiel $v = dE/dt$ (....... : courbe expérimentale; ———— : courbe corrigée du courant capacitif).

de mesures incluant une correction automatique de chute ohmique (6). La forme des courbes est identique à celles de l'oxyde $WO_{2,99}$ [*cf.* la figure 2 de (3)]. Elles ne dépendent pas de l'agitation de l'électrolyte, si bien que l'étape de transport des espèces n'est pas limitative. Le potentiel à courant nul E_0 (de l'ordre de — 525 mV/E. S. M.) est pratiquement indépendant de la vitesse de balayage v. Ces courbes présentent un seul maximum, dont les coordonnées (E_m, i_m) varient avec la vitesse de balayage (*fig.*). Pour des vitesses $v \leq 100$ mV/s, le potentiel E_m ne dépend pas de v et l'intensité du courant i_m en est une fonction quasi linéaire. Ces résultats sont en accord avec une cinétique limitée par une adsorption irréversible, la vitesse de transfert électronique étant rapide. Pour des vitesses de balayage supérieures à 100 mV/s, le potentiel E_m commence à varier linéairement avec Log v et la variation du courant i_m diminue. Ceci montrerait qu'à partir d'une certaine vitesse de balayage la réaction de transfert irréversible devient elle même cinétiquement déterminante (7). Aux plus

grandes vitesses de balayage ($v \geqq 1,5$ V/s) le maximum disparaît par suite de l'existence d'une forte capacité de l'interphase. Une analyse théorique est, par ailleurs, en cours, afin d'établir les équations des courbes intensité-potentiel pour les différentes vitesses de balayage.

En conclusion, le bronze de tungstène au cobalt $Co_{0,01}WO_3$ présente des propriétés catalytiques, pour l'oxydation de l'hydrogène, semblables à celles des oxydes $WO_{2,99}$. La cinétique de la réaction globale est dans les deux cas limitée par l'étape d'adsorption. L'utilisation de la R. P. E. a également montré que l'adsorption d'hydrogène met en jeu un transfert électronique avec formation d'une espèce chargée (H^+_{ads} ou $H_3O^+_{ads}$).

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) M. Aldaz, détaché de l'Université de Séville (Espagne), bénéficie d'une bourse de la « Fundacion Juan March ».

(2) A. M. Alquié et C. Lamy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1207.

(3) A. M. Alquié, C. Lamy et G. Crépy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1471.

(4) M. Pouchard, J. P. Chaminade, J. P. Doumerc, J. C. Launay et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 223.

(5) M. Bonnemay et C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 32, 1971, p. 183.

(6) C. Lamy et P. Malaterre, *J. Electroanal. Chem.*, 32, 1971, p. 137.

(7) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 321.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 Bellevue.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le diméthylformamide (DMF) en présence de donneurs de protons.* Note (*) de MM. **Bernard Carre** et **Pierre Belin**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'influence des donneurs de protons sur la réduction électrochimique du nitrobenzène en solution dans le DMF est étudiée expérimentalement. Les modifications des polarogrammes dépendent du pH et l'on a procédé à une identification des produits formés.

Kemula et Sioda ([1]) ont réalisé la première étude expérimentale de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le DMF, l'électrolyte support étant le nitrate de sodium, et ont montré que dans ce milieu, elle s'effectuait en deux étapes. Les polarogrammes présentent en effet deux vagues de diffusion. La première qui est réversible et met en jeu un seul électron traduit la formation du radical anion $C_6H_5NO_2^-$ que Geske et Maki ([2]) ont mis en évidence par résonance paramagnétique électronique; la deuxième, irréversible, et de hauteur plus importante, correspondrait à la formation de phénylhydroxylamine. De plus, Kemula et Sioda ([1]) ont observé qu'en opérant en présence d'un donneur de protons, l'acide benzoïque, la première vague se déplaçait vers les potentiels positifs, sa hauteur devenant égale à la somme des hauteurs des deux vagues obtenues en l'absence d'acide.

Nous avons repris l'étude de ce problème, en utilisant d'autres donneurs de protons, et en repérant l'acidité du milieu par son pH défini par $pH = -\log_{10} a_{SH^+}$ où a_{SH^+} représente l'activité du proton solvaté dans le DMF, l'état de référence étant défini par $a_i/(i) = \gamma_i = 1$ pour une solution infiniment diluée d'un soluté i dans S.

Le pH d'une solution dans le DMF est déterminé après étalonnage de la pile

Électrode de verre remplissage DMF	Solution	K^+Cl^- saturé, $Hg_2Cl_{2(s)}Hg$ dans le DMF

au moyen d'une solution tampon de référence de pH égale à pH_R, en appliquant la relation $pH = pH_R + (E_x - E_R)/58$, E_x et E_R étant les tensions chimiques exprimées en millivolts, lorsque l'on opère respectivement en présence de la solution à étudier et de la solution tampon de référence. Au préalable, nous avons effectivement vérifié la réversibilité de cette pile, en utilisant les tampons expérimentés précédemment par Juillard ([3]) et G. Demange-Guérin ([4]). Nous avons choisi comme référence le couple acide-salicylique-salicylate de sodium en solution 10^{-2} M, ainsi que l'a préconisé Juillard ([3]).

Des mélanges tampons ont également servi à fixer l'acidité au cours des réductions polarographiques, mais l'électrolyte support impose une

force ionique 10^{-1} M différente de celle de la solution de référence, ce qui nécessite une correction. Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les réductions polarographiques (nature des tampons, pH, électrolyte support) sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU

Tampons 10^{-2} M	pH (Na^{+}, NO_3^{-})	pH TEAP
Acide nitrique. Nitrate de sodium	3,5	3,40
» oxalique. Oxalate de sodium	7,10	7,10
» salicylique. Salicylate de sodium	8,10	8,10
Trichlorophénol. Trichlorophénate de sodium	10,20	10,10
Acide benzoïque. Benzoate de potassium	11,60	11,50
» acétique. Acétate de sodium	12,00	11,90
» diéthylbarbiturique. Sel de sodium	12,60	12,50

TEAP : perchlorate de tétraéthylammonium.

Au cours de ces essais, la concentration en eau est demeurée constante et de l'ordre de 3.10^{-2} M. Nous avons utilisé le polarographe « Tacussel », montage à trois électrodes, avec la même électrode de référence que celle employée lors de l'étude potentiométrique.

L'aspect des polarogrammes dépend du pH.

$pH > 12,5$: en présence d'eau ou de phénol, la réduction polarographique du nitrobenzène s'effectue en deux étapes. Les deux vagues présentant le caractère diffusionnel, mais d'après l'étude logarithmique, seule la première apparaît réversible. Leurs hauteurs sont dans un rapport constant i_D (2e vague)/i_D (1re vague) = 3.

La première vague a un $E_{1/2}$ de — 1,15 V qui est indépendant du pH, celui de la seconde vague se situe à un potentiel plus négatif et se déplace vers les potentiels positifs quand le pH diminue. Notons que les $E_{1/2}$ de ces deux vagues dépendent de l'électrolyte support ce qui n'est plus le cas pour les solutions de $pH < 12,5$.

Par coulométrie à potentiel constant, nous avons pu déterminer que la réduction du nitrobenzène nécessite 1 électron par molécule pour la première vague, et 2,5 à 3 électrons par molécule pour la deuxième vague. Au premier stade de la réduction, la solution est colorée en jaune, et elle présente un maximum d'absorption à 435 nm; le produit formé semble donc être $C_6H_5NO_2^{-}$, ce qui correspondrait à la réaction électrochimique :

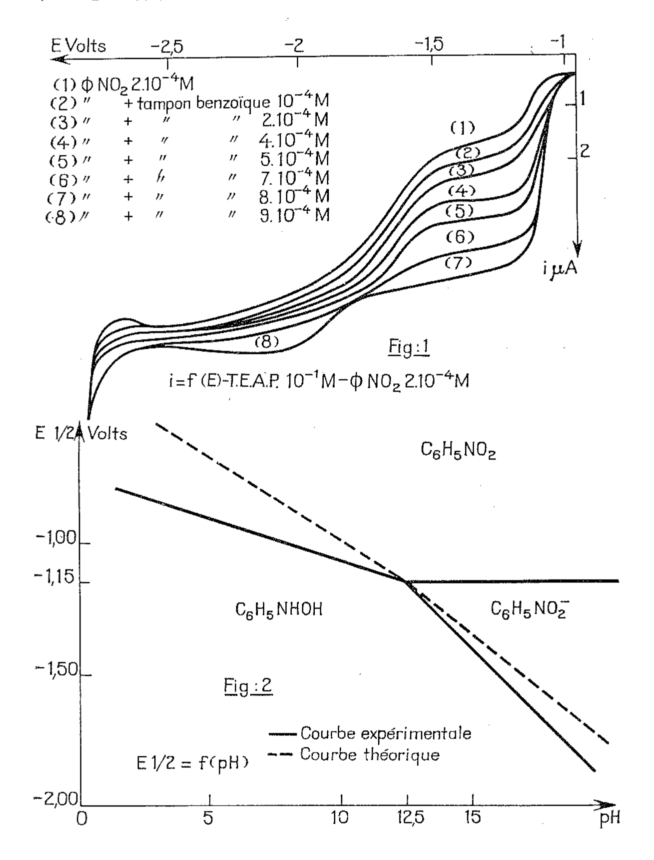
$$C_6H_5NO_2 + e^{-} \rightarrow C_6H_5NO_2^{-}.$$

Nous avons cherché à identifier les produits formés au cours du deuxième stade de réduction par spectrophotométrie d'absorption et par réoxydation à l'électrode de platine, en comparant ces résultats à ceux obtenus avec des produits purs préparés au laboratoire par voie chimique. Nous avons pu ainsi mettre en évidence la présence de phénylhydroxylamine

et d'azoxybenzène, conformément aux réactions électrochimiques :

$$C_6H_5NO_2^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O,$$
$$2\,C_6H_5NO_2^- + 6\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow C_6H_5N = \underset{\downarrow \atop O}{N} - C_6H_5 + 3\,H_2O.$$

pH < 12,5 : l'aspect des polarogrammes dépend de la proportion tampon-nitrobenzène, ce qui met en évidence l'influence des protons. Posons R = (tampon)/(nitrobenzène).



Pour R = 4 et quel que soit le tampon utilisé, il n'est plus observé qu'une seule vague dont le $E_{1/2}$ est plus positif que précédemment; elle présente les caractères de la diffusion et semble irréversible. Là encore, le $E_{1/2}$ se déplace vers les potentiels positifs quand le pH diminue, et le graphe $E_{1/2} = f$ (pH) est linéaire. Lorsque R devient supérieur à 4, la vague de réduction du tampon est observée. Pour R < 4 l'addition progressive de tampon fait apparaître une vague à un potentiel plus positif que celui de la première vague obtenue sans acide, et l'on observe la disparition des deux vagues obtenues sans tampon (*fig.* 1). La hauteur de cette vague

est égale à la somme des hauteurs des deux vagues obtenues en l'absence d'acide.

Une étude coulométrique à potentiel constant montre que quel que soit le tampon employé, la réduction du nitrobenzène fait intervenir 4 électrons par molécule. Nous avons identifié les produits obtenus par la même méthode que celle exposée ci-dessus; seule la phénylhydroxylamine a été mise en évidence, la réaction électrochimique est donc :

$$C_6H_5NO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O.$$

L'ensemble de nos résultats peut être résumé dans un diagramme potentiel-pH qui met en évidence la dismutation de $C_6H_5NO_2^-$ en C_6H_5NHOH et $C_6H_5NO_2$, et montre que le radical anion est stable à pH $< 12,5$ (*fig.* 2).

En conclusion, la réduction du nitrobenzène en solution dans le DMF en présence de protons s'effectue différemment selon le pH.

pH $> 12,5$: la réduction polarographique s'effectue en deux vagues, la première correspond à la formation de $C_6H_5NO_2^-$, la deuxième à la formation de phénylhydroxylamine et azoxybenzène.

pH $< 12,5$: la réduction devient plus facile et une seule vague correspondant à la formation de phénylhydroxylamine est observée.

(*) Séance du 5 mars 1973.

(1) Kemula et Sioda, *Bul. Acad. Pol. Sci. Chim.*, 9, 1962, p. 513.
(2) A. H. Maki et D. M. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2671.
(3) J. Juillard, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1190.
(4) G. Demange-Guérin, *Thèse d'État*, Paris, 1969.

Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
Université de Tours,
Parc de Grandmont,
37200 *Tours.*

MAGNÉTOCHIMIE. — *Évolution comparée de l'anisotropie magnétique et de la magnétorésistance d'une famille de pyrocarbones en cours de graphitisation.* Note (*) de MM. **Patrick de Kepper**, **Pierre Delhaes** et **Henry Gasparoux**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La variation de l'anisotropie magnétique en fonction de la température et de l'état de graphitisation d'une famille de pyrocarbones est étudiée.
Une corrélation entre l'évolution de cette propriété et l'évolution de la magnétorésistance positive des mêmes échantillons est mise en évidence.

Introduction. — La famille de pyrocarbones choisie comprend un pyrocarbone déposé à 2 100°C, cinq échantillons correspondant au matériau initial retraité pendant 1 h à différentes températures (HTT °C), et un pyrographite (PGCCL, fourni par la Société « Carbone Lorraine »). L'évolution des caractéristiques structurales de ce matériau en cours de traitement thermique est reportée dans le tableau ci-dessous ($\bar{d}_{002}$ correspond à la distance moyenne entre plans graphitiques).

HTT (°C).....	2 100	2 300	2 490	2 560	2 600	2 800	PGCCL
$\bar{d}_{002}$ (Å).......	3,425	3,419	3,393	3,374	3,374	3,366	3,358

Propriétés magnétiques. — Nous avons déterminé la variation thermique de l'anisotropie magnétique ($\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$) de ces échantillons, entre 4,2 K et la température ambiante.

$\chi_{\parallel}$: susceptibilité mesurée parallèlement au plan de dépôt;

$\chi_{\perp}$: susceptibilité mesurée perpendiculairement à ce plan.

Il a déjà été montré [(1), (2)] que, connaissant $\Delta\chi$, il était possible de déterminer l'anisotropie magnétique $\chi_3 - \chi_1$ d'un des cristallites constitutif de la plaquette (χ_3 : susceptibilité perpendiculairement aux plans graphitiques; χ_1 : susceptibilité parallèlement aux plans), en utilisant les relations

$$\chi_{\parallel} = \chi_1 + \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\overline{\sin^2\theta},$$

$$\chi_{\perp} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\overline{\cos^2\theta},$$

θ est l'angle formé par l'axe C perpendiculaire aux plans graphitiques et la normale au plan de dépôt.

Après avoir déterminé θ par une méthode appropriée [(1), (2)], nous avons tracé les courbes $(\chi_3 - \chi_1) = f(\mathrm{T})$ relatives aux divers échantillons (*fig.* 1) et les courbes $(\chi_3 - \chi_1) = f(\mathrm{HTT})$ pour différentes températures de mesures (*fig.* 2).

Les courbes expérimentales ont été paramétrées à l'aide de la relation semi-empirique (1) :

$$\chi_3 - \chi_1 = \chi_0 + \mathrm{K}_0\left(1 - e^{-\frac{\mathrm{T}_0}{\mathrm{T}}}\right)$$

(T_0 peut être considéré comme la température de dégénérescence du gaz de porteurs de charges), en prenant pour valeur de $K_0 + \chi_0$ la valeur asymptotique de la courbe étudiée (anisotropie à 0 K).

Les valeurs de K_0 et de T_0 obtenues sont indiquées sur la figure 1. Elles diffèrent de celles antérieurement proposées [1] qui résultaient de paramétrages réalisés à partir de variations thermiques limitées à 77 K,

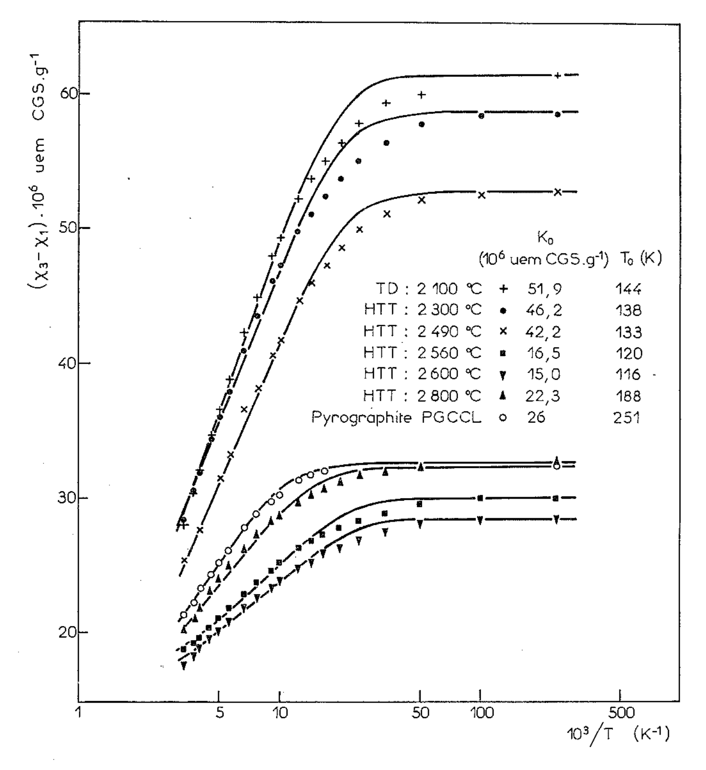


Fig. 1. — Variations thermiques de l'anisotropie des divers échantillons.

température à laquelle la valeur asymptotique de $\chi_3 - \chi_1$ n'est pas atteinte.

Corrélation avec la variation de magnétorésistance positive. — Kohler a montré [3] que si la variation de magnétorésistance transverse avec la température et le champ magnétique est fonction du produit τ B (τ est le temps moyen de relaxation des porteurs de charges), un ensemble d'échantillons du même matériau est caractérisé par la relation

$$\frac{\Delta \rho_\perp}{\rho_0} = F\left(\frac{\rho_0}{B}\right).$$

La fonction F est alors caractéristique du solide conducteur étudié. Cette règle n'est qu'une approximation, mais il est intéressant de noter

que l'analyse des écarts à cette règle permet souvent de mettre en évidence les différents mécanismes régissant la relaxation des porteurs de charges.

Si on représente $\Delta\rho_{\perp}/\rho_0 = f(B/\rho_0)$ à la température ambiante, on obtient un faisceau de courbes analogues (4). Aussi, en portant (*fig.* 2) la variation de $\Delta\rho_{\perp}/\rho_0$ en fonction de HTT pour une valeur fixée du paramètre B/ρ_0,

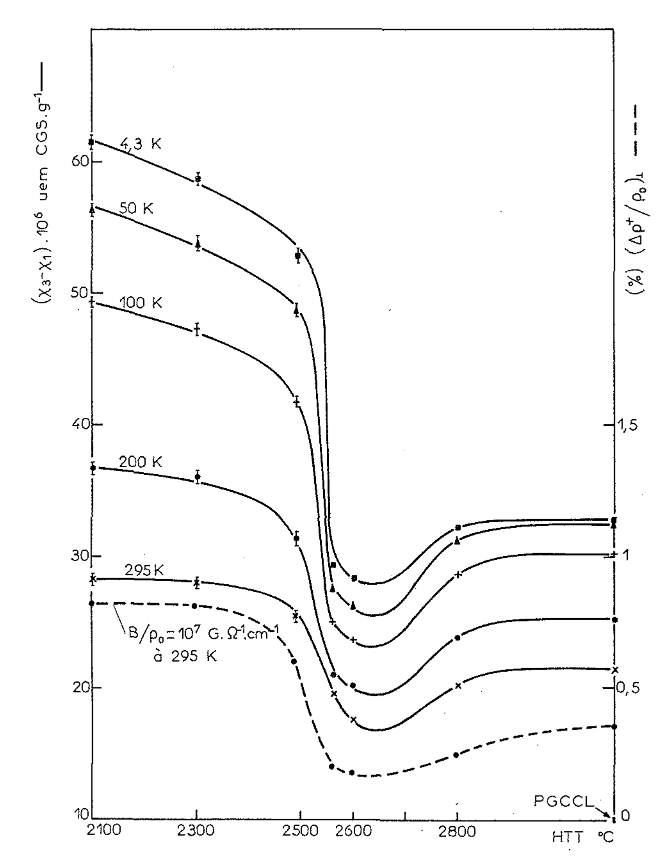


Fig. 2. — Évolutions comparées de $\chi_3 - \chi_1$ et de $(\Delta\rho/\rho_0)_{\perp}$ en fonction de HTT.

on peut analyser l'évolution de l'écart à la règle de Kohler en fonction de la modification progressive de la structure des bandes d'énergie. On observe à 295 K une courbe $\Delta\rho_{\perp}/\rho_0 = f(\text{HTT})$ présentant un minimum à 2 600°C, c'est-à-dire à la même température de traitement que le minimum d'anisotropie magnétique (*fig.* 2).

Une interprétation d'une telle évolution ne peut pas être actuellement proposée; il apparaît cependant que l'existence de ce minimum est liée à l'apparition d'un maximum de masse effective au niveau de Fermi,

lors de la disparition de la bande d'impureté séparant les bandes de valence et de conduction intrinsèques. Ce stade est en outre caractérisé par la disparition d'une magnétorésistance négative qui, à basse température, est prépondérante dans les échantillons les moins bien cristallisés [(4), (5)].

REMARQUES. — Nous n'avons pas comparé à l'anisotropie magnétique $\chi_3 - \chi_1$, l'anisotropie de magnétorésistance d'un cristallite, car on sait déterminer uniquement la grandeur relative à la plaquette; ceci ne constitue pas un obstacle à une comparaison qualitative, car $\chi_3 - \chi_1$ et $\Delta\chi$ suivent une évolution tout à fait analogue en fonction de HTT.

En outre la magnétorésistance longitudinale d'une plaquette étant très faible, et souvent de signe négatif, la magnétorésistance transverse est pratiquement identique au terme d'anisotropie que l'on pourrait définir.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) E. POQUET et A. PACAULT, *Carbon*, 1, 1963, p. 71; A. MARCHAND, *Ibid.*, p. 75.
(2) H. GASPAROUX, A. PACAULT et E. POQUET, *Carbon*, 3, 1964, p. 65-72.
(3) H. KOHLER, *Ann. Physik*, 5, 1949, p. 89-99.
(4) P. DE KEPPER, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1973.
(5) P. DELHAES, H. GASPAROUX et M. UHLRICH, *Phys. Lett.*, 34 A, 1971, p. 417.

Centre de Recherches Paul Pascal,
C. N. R. S.,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur deux formes hélicoïdales du poly-*D-L-*glutamate de benzyle alterné.* Note (*) de MM. **Gérard Spach** et **Frédéric Heitz**, présentée par M. Georges Champetier.

Le poly-D-L-glutamate de benzyle régulièrement alterné peut être obtenu sous deux conformations hélicoïdales. L'une est l'hélice α légèrement déformée; nous proposons pour l'autre le modèle de l'hélice DL_{π}.

La possibilité de l'existence de plusieurs conformations hélicoïdales de polypeptides dont le squelette comporte des résidus d'acides aminés de configurations D et L alternant régulièrement a été établie récemment par diverses études théoriques [(1), (2), (3)]. Expérimentalement seule une structure en hélice α légèrement déformée a été mise en évidence, tant à l'état solide qu'en solution, avec des échantillons présentant quelques défauts, dus à la méthode de préparation, dans la succession des motifs monomères stéréoisomères (4). Cependant des résultats obtenus sur des solutions de polymères naturels ou synthétiques tendent à montrer l'existence d'une autre conformation [(1), (5), (6)].

Nous avons maintenant caractérisé deux formes hélicoïdales d'un poly-D-L-glutamate de benzyle et montré l'existence d'une transition entre celles-ci. Ce résultat a pu être acquis grâce à une méthode de synthèse (7) préservant la pureté optique des monomères et conduisant à des polymères de masse moléculaire suffisamment élevée.

Préparation du polymère. — Pour obtenir l'échantillon de poly-D-L-glutamate de benzyle alterné, nous avons polycondensé dans le benzène l'ester 2-hydroxyphénylique du tétra-D-L-D-L-glutamate de benzyle. Après dialyse dans le diméthylformamide, extraction des fractions de structure β à l'éthanol chaud, le polymère est précipité par le méthanol à partir d'une solution dans l'acide dichloracétique.

Aucun pouvoir rotatoire n'est décelable en solution dans l'acide trifluoracétique. La masse moléculaire est estimée à 20 000 par des mesures viscosimétriques dans l'acide dichloracétique (8) (viscosité intrinsèque égale à 13,0 $ml.g^{-1}$).

Étude a l'état solide. — La spectroscopie infrarouge de films obtenus à température ordinaire par évaporation du solvant révèle les bandes d'absorption correspondant à la structure en hélice α (tableau). Ceci est confirmé par la diffraction des rayons X; on trouve sur des films orientés un réseau hexagonal de paramètre $a = 15,2$ Å. Le motif de répétition correspondant à la projection d'un résidu sur l'axe de l'hélice donne naissance à une réflexion méridienne vers $h = 1,47$ Å. Il correspond à ces données une densité calculée de 1,24 $g.cm^{-3}$, en bon accord avec la valeur trouvée avec des copolymères statistiques de même nature.

Après chauffage des films à 120°C sous vide, on observe des modifications significatives dans la position des principales bandes d'absorption infrarouge (tableau). Les nouvelles fréquences observées ne peuvent être attribuées à une conformation de type β caractérisée par une bande amide I à 1630 cm^{-1} avec épaulement à 1690 cm^{-1}. Il ne s'agit pas non plus d'une conformation en chaîne statistique car le spectre d'un échantillon orienté est dichroïque ce qui suggère l'existence d'une conformation hélicoïdale. Les bandes amide A et I ont un dichroïsme linéaire parallèle, comme celles de la structure α. Par contre le dichroïsme de la bande amide II est, compte tenu de la difficulté de définir une ligne de base, virtuellement nul, contrairement à celui de l'hélice α qui est nettement perpendiculaire.

La diffraction des rayons X apporte d'autres informations décisives. La nouvelle conformation est caractérisée par un réseau hexagonal de paramètre $a = 17$ Å, ce qui implique une hélice de diamètre plus grand que celui de l'hélice α. Avec des fibres orientées, on trouve, outre deux réflexions floues proches du méridien à 4,7 et 4,1 Å, une réflexion nettement méridienne à 2,33 Å. En attribuant cette valeur à la projection sur l'axe de l'hélice d'un motif dipeptidique (h_{DL}) on calcule une densité de 1,25 $g.cm^{-3}$. Signalons que l'on obtient à nouveau la forme α en dissolvant le polymère et en évaporant le solvant sans chauffage.

Les paramètres géométriques ainsi déterminés ne laissent le choix qu'entre deux modèles théoriques : celui de l'hélice π [9] dans laquelle on peut incorporer indifféremment des résidus D ou L pour un sens donné d'enroulement [2] et qui requiert une valeur de h de l'ordre de 1,15 Å, et celui de l'hélice DL_3 [2] [ou π_{DL}^{4} [1]] qu'il n'est possible de construire qu'à condition d'avoir une alternance parfaite des résidus D et L, caractérisée par une valeur de h_{DL} de l'ordre de 2,40 Å. Dans l'hélice π les groupes C=O peptidiques sont approximativement orientés dans une même direction alors que dans l'hélice DL_3 ils sont successivement antiparallèles.

Trois arguments militent en faveur du modèle de l'hélice DL_3. Le premier est d'ordre cristallographique : la réflexion méridienne à 2,33 Å, bien que différant légèrement de la valeur théorique, est en accord avec l'existence d'un motif de répétition dipeptidique dans la structure hélicoïdale. Le second argument est d'ordre spectroscopique : le faible dichroïsme de la bande amide II n'est compatible qu'avec ce modèle comme le montre la comparaison de la disposition des groupements peptidiques dans les deux conformations envisagées. Enfin le troisième argument est stéréochimique : seuls les échantillons présentant une régularité quasi parfaite de l'alternance des résidus de configuration opposée peuvent exister sous cette conformation ; en effet l'échantillon précédemment décrit [4] dont la structure primaire comporte quelques défauts n'adopte pas la nouvelle conformation lorsqu'il est soumis au traitement thermique indiqué.

TABLEAU

Fréquence en cm^{-1} des bandes d'absorption dans l'infrarouge.
Entre parenthèses : sens du dichroïsme.

	État solide : film		Solution dioxanne	
	Hélice α	Nouvelle forme hélicoïdale	25°C	85°C
Amide A.....	3 290 (parallèle)	3 270 (parallèle)	3 290	3 290
» I......	1 665 (parallèle)	1 645 (parallèle)	1 664	1648 + 1665
» II.....	1 550 (perpendicul.)	1 540 (très faible)	1 555	1548

ÉTUDE EN SOLUTION. — Nous avons examiné le comportement du polymère en solution dans le dioxanne. Une transition conformationnelle est observée lorsque la température est supérieure à 75°C (tableau). La nouvelle conformation présente alors un spectre infrarouge analogue à celui observé à l'état solide après chauffage des films. De plus au-delà de 70°C on observe une forte diminution du moment dipolaire du soluté ce qui est en accord avec une disposition antiparallèle des groupes carbonyle du squelette. Ces résultats nous donnent à penser que cette conformation est identique à la structure que nous avons identifiée à l'état solide.

CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence pour la première fois l'existence d'une transition entre deux structures hélicoïdales d'un polypeptide de synthèse, impliquant un réarrangement des liaisons hydrogène. L'une de ces structures est l'hélice α légèrement déformée. Nous proposons pour l'autre structure le modèle de l'hélice DL_3 (2), pour lequel nous donnons les premiers résultats cristallographiques, apportant ainsi une confirmation au modèle proposé pour la gramicidine A (1).

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) D. W. URRY, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 68, 1971, p. 672.
(2) G. N. RAMACHANDRAN et R. CHANDRASEKARAN, *Ind. J. Biochem. Biophys.*, 9, 1972, p. 1.
(3) F. T. HESSELINK et H. A. SCHERAGA, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 455.
(4) F. HEITZ et G. SPACH, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 429.
(5) P. M. HARDY, J. C. HAYLOCK, D. I. MARLBOROUGH, H. N. RYDON, H. T. STOREY et R. C. THOMPSON, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 435.
(6) F. HEITZ et G. SPACH, Communication à la réunion du 7 novembre 1972 de la R. C. P. n° 194.
(7) Y. TRUDELLE, *Chem. Commun.*, 1971, p. 639.
(8) H. BENOIT, L. FREUND et G. SPACH, *Poly-α-amino-acids*, édité par G. D. FASMAN. M. DEKKER, Inc., New York, 1967, p. 146.
(9) B. W. LOW et R. B. BAYBUTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5806.

Centre
de Biophysique moléculaire,
avenue de la Recherche-Scientifique,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Structure cristalline et moléculaire du dioxofluoro(dipyridyle) vanadium*(V) [VO_2F (bpy)]. Note (*) de MM. **Anthony J. Edwards**, **David R. Slim**, **Jean Sala-Pala** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Le complexe [VO_2F (bpy)] (bpy = $C_{10}H_8N_2$) est le premier exemple de dérivé moléculaire du dioxolluorovanadium (V). La détermination de sa structure cristalline fait apparaître un entourage cinq en forme de pyramide à base carrée, avec un groupement *cis* VO_2.

Le sixième sommet est occupé par un des atomes d'oxygène fixé sur l'autre ion métallique. L'existence de cette faible liaison correspond à la formation d'un dimère di-μ-oxo.

Une dizaine de complexes moléculaires du vanadium (V) de type [VOF_3 (AA)], [VOF_3L_2] et [VO_2F (AA)] (AA = phen, bpy, bpy O_2, L = pic O, py O) ont été obtenus [1]. Nous rapportons, dans cette Note, les résultats de l'étude cristallographique relative à l'une des formes cristallines du dérivé [VO_2F (bpy)] (bpy = $C_{10}H_8N_2$). Les dosages analytiques sont donnés ci-après (entre parenthèses, nous indiquons les pourcentages théoriques) :

[VO_2F ($C_{10}H_8N_2$)] : C = 46,5 (46,2), H = 3,1 (3,2), N = 10,8 (10,5), F = 7,4 (8,2), V = 19,7 (19,1).

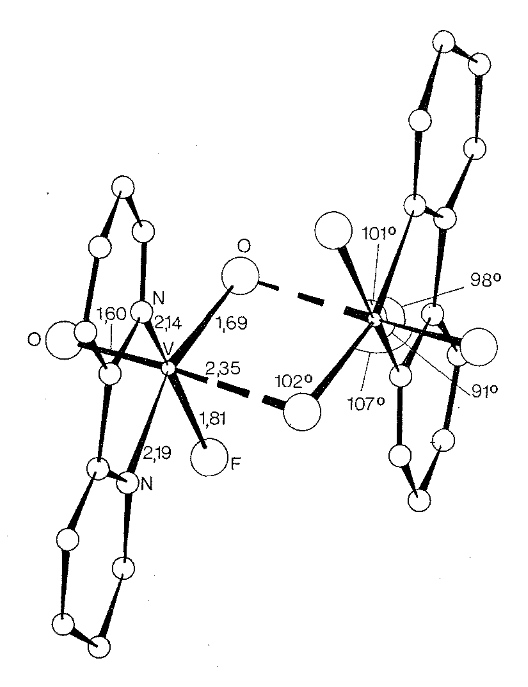
Des enregistrements photographiques ont permis la détermination de la maille cristalline et du groupe spatial. Les résultats sont les suivants : système monoclinique,

$$a = 6{,}43 \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad b = 15{,}80 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 13{,}94 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta = 134{,}8 \pm 0{,}3^\circ,\quad V = 1004 \pm 8\ \text{Å}^3,$$
$$d_{mes} = 1{,}73 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad Z = 4,\quad d_{calc} = 1{,}71 \pm 0{,}02,\quad \text{groupe } P\,2_{1/c}.$$

Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à deux cercles de type STOE, avec une anticathode au molybdène ($\lambda_{MoK_\alpha} = 0{,}709$ Å).

La position de l'atome de vanadium a été déterminée par une fonction de Patterson à trois dimensions. Les autres atomes, exceptés ceux d'hydrogène, ont été placés à l'aide de sections de densité électronique. Un affinement, par la méthode des moindres carrés, des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotropes, a donné une valeur de R égale à 0,095 pour 1084 réflexions indépendantes. La nature des atomes, ne pouvant être décelée à partir de la diffraction X, a été déterminée à partir des résultats structuraux.

La figure rassemble les résultats préliminaires. Chaque vanadium possède cinq proches voisins qui lui assurent un entourage pyramidal à base carrée déformé. Les deux atomes d'azote de la dipyridyle (V—N = 2,14 et 2,19 Å), le fluor (V—F = 1,81 Å) et l'atome d'oxygène en position pontée (V—O = 1,69 Å) forment la base, tandis que l'autre



Projection de la structure parallèlement à [010].
Les distances sont données à ± 0,01 Å et les angles à ± 0,03°.

atome d'oxygène est en position axiale (V—O = 1,60 Å); le vanadium se trouve environ à 0,5 Å au-dessus de ce plan. La sixième position de l'octaèdre est occupée par un atome d'oxygène fixé sur l'autre ion métallique, de telle sorte que deux unités monomères, reliées entre elles par deux ponts dissymétriques (V—O = 1,69 et 2,35 Å), constituent un dimère di-μ-oxo. Les conclusions sur la structure sont très différentes de celles obtenues pour les oxyfluorures VOF_3 [2] et CrO_2F_2 [3] où l'entourage pseudo-octaédrique de l'ion central est assuré par des ponts « fluor ». Dans les trois cas, les liaisons pontées sont situées en *trans* de l'oxygène axial et leurs longueurs sont du même ordre de grandeur (V—F = 2,34 Å; Cr—F = 2,26 et 2,09 Å). La formation d'un double pont oxygène, à la place d'un pont fluor, n'a pas encore été expliquée du point de vue stéréochimique.

Ce dérivé constitue le premier exemple de composé moléculaire de l'oxofluoro vanadium (V). Jusqu'à présent, avec ce cation métallique, les seuls oxohalogénocomplexes moléculaires connus, contenant un coordinat neutre, étaient les dérivés chlorés de type [$VOCl_3$ (AA)] et [$VOCl_3L_2$] ([4]) préparés dans des solvants organiques.

Avec le chrome (VI), un procédé de synthèse analogue à celui suivi avec le vanadium ([1]) provoque la précipitation de cristaux jaunes dont l'instabilité en dehors de leur solution mère est telle que nous n'avons pu déterminer leur nature. Avec le titane (IV), l'ion $[TiF_6]^{2-}$, formé lors de la dissolution de TiO_2 en milieu HF, est très stable et les dérivés isolés admettent pour stoechiométrie [TiF_4L_2] et [TiF_4 (AA)]. Ils ont déjà été obtenus par Clark et coll. ([5]) en milieu non aqueux.

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) J. Sala-Pala et J. E. Guerchais (à paraître).
(2) A. J. Edwards et P. Taylor, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1474.
(3) A. J. Edwards et P. Taylor, Travaux non publiés.
(4) R. J. H. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1re éd., 1968.
(5) R. J. H. Clark et W. P. Errington, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 158.

A. J. E. et D. R. S. :
Chemistry Department,
University of Birmingham,
P. O. Box 363,
Birmingham, B 15-2 TT,
Angleterre;

J. S. P. et J. E. G. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et structure cristalline de la variété* β *du chromate double de fer et de rubidium anhydre, composé de la série* $M^{I}M^{III}(XO_4)_2$. Note (*) de MM. **André Bonnin**, **Antoine Hardy** et **Emmanuel Garnier**, présentée par M. Jean Wyart.

$RbFe(CrO_4)_2$ β a été préparé à 140°C à partir de bichromate de rubidium et d'une solution de chromate ferrique. Il cristallise dans le système orthorhombique. Son groupe spatial est *P n m a*, les paramètres sont : $a = 14{,}535$ Å; $b = 5{,}483$ Å; $c = 8{,}710$ Å et Z = 4. La structure déterminée par isotypie avec $NH_4Fe(CrO_4)_2$ β a été affinée tridimensionnellement par un algorithme à simplexe conduisant à R = 0,052; elle est constituée de chaînes de motif $FeCr_2O_{10}$; chaque chaîne est liée à trois autres chaînes, constituant ainsi un réseau tridimensionnel.

Au sein de l'ensemble des composés $M^{I}Fe(CrO_4)_2$, $n\,H_2O$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl^{I}) dont nous avons entrepris l'étude tant chimique (1) que cristallographique [(2), (3), (4)] la série $M^{I}Fe(CrO_4)_2$ présente des analogies structurales intéressantes avec celle des composés $M^{I}Cr(CrO_4)_2$ (5) (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl).

L'identité des groupes spatiaux déterminés après étude sur monocristal semble indiquer que Na, $KFe(CrO_4)_2$ (1) sont isotypes de Na, K, Tl, $RbCr(CrO_4)_2$ (5). En revanche $NH_4Fe(CrO_4)_2$ β quoique caractérisé par une maille analogue et un groupe spatial identique à celui de $CsCr(CrO_4)_2$ (6) possède une structure d'un type original (4) qui n'est pas rencontré dans la série $M^{I}Cr(CrO_4)_2$. Aussi a-t-il paru intéressant de déterminer la structure de $RbFe(CrO_4)_2$ β.

Pour mettre en évidence ce nouveau composé nous avons exploré le plan $Rb_2O/Fe_2O_3 = 1$ (en mole) du tétraèdre de représentation du système quaternaire Rb_2O, Fe_2O_3, CrO_3, H_2O. Plusieurs phases solides y apparaissent notamment $RbFe(CrO_4)_2$ qui se présente sous deux variétés allotropiques suivant la température de la réaction.

$RbFe(CrO_4)_2$ β est obtenu à 140°C à partir d'un système dont la composition centésimale est : Rb_2O, 6,55; Fe_2O_3, 5,60; CrO_3, 24,55; H_2O, 63,30. Une solution de chromate ferrique de composition convenable et du bichromate de rubidium constituent les produits de départ. La réaction qui s'effectue en tube scellé de verre dure 15 jours à 140°C. $RbFe(CrO_4)_2$ apparaît sous forme d'une poudre microcristalline dont certains cristaux sont d'une taille suffisante pour une étude radiocristallographique. Ces monocristaux, rouges, translucides, appartiennent au système orthorhombique; ils ont la forme d'une aiguille dont la section perpendiculaire à l'axe de l'aiguille est un hexagone irrégulier de dimension

20 μm. Aucun clivage particulier n'est observé. Les valeurs des paramètres de la maille, affinés au moyen du programme SPSRM 379 [6] sont :

$$a = 14{,}535 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 5{,}483 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$c = 8{,}710 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$

la densité expérimentale $d = 3{,}57$ est égale à la densité calculée pour quatre groupements formulaires par maille.

Les règles d'existence des taches de diffraction $k + l = 2n$ $(0kl)$ et $h = 2n$ $(hk0)$ sont caractéristiques des groupes spatiaux P $n m a$ et P $n 2_1 a$. Nous avons choisi le groupe spatial P $n m a$ centrosymétrique puisque c'est précisément le groupe des composés dont $RbFe(CrO_4)_2$ est probablement isotype. Les mesures des intensités des taches de diffraction ont été faites au moyen du diffractomètre semi-automatique « CAD 3 Nonius » du laboratoire de Cristallochimie de l'Université de Rennes I. Compte tenu du domaine d'exploration, 638 taches indépendantes ont été relevées et 461 ont été dépouillées. Seule la correction du facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée, car la dimension du cristal, le rayonnement utilisé Mo (K_{α_1}) et l'intensité relative des taches permettent de négliger les corrections d'absorption et d'extinction secondaire.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par D. T. Cromer et J. T. Waber [7], extrapolés dans le cas de l'ion Cr^{6+}. Pour l'ion O^{2-} nous avons utilisé les valeurs calculées par Masayasu Tokonami [8]. Les corrections de dispersion anomale ont été effectuées.

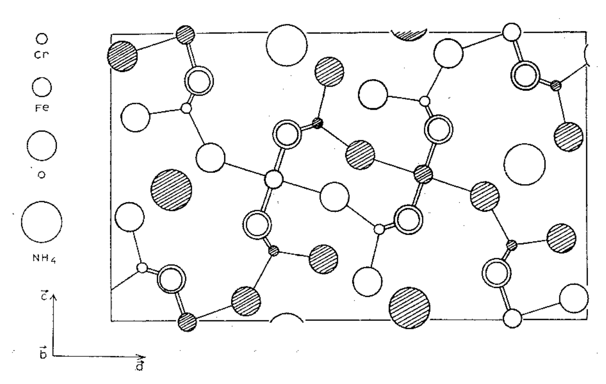
Tableau

	x	$10^4 \sigma_x$	y	$10^4 \sigma_y$	z	$10^4 \sigma_z$	B (Å²)	$10^2 \sigma_B$ (Å²)
Fe (4 *c*)...	0,3427	(1)	0,2500	–	0,4942	(2)	0,72	(4)
Cr_1 (4 *c*)...	0,3408	(1)	0,7500	–	0,2410	(2)	0,61	(4)
Cr_2 (4 *c*)...	0,4352	(1)	0,7500	–	0,6850	(2)	0,63	(4)
Rb (4 *c*)...	0,3720	(1)	0,2500	–	0,9571	(2)	1,60	(4)
O_1 (4 *c*)...	0,4605	(9)	0,7500	–	0,8641	(12)	1,68	(18)
O_2 (4 *c*)...	0,0528	(9)	0,2500	–	0,7143	(15)	2,15	(20)
O_3 (4 *c*)...	0,4730	(9)	0,2500	–	0,4249	(13)	1,58	(17)
O_4 (4 *c*)...	0,2127	(7)	0,2500	–	0,5703	(11)	1,06	(16)
O_5 (8 *d*)...	0,3106	(6)	0,9974	(13)	0,3359	(9)	2,03	(14)
O_6 (8 *d*)...	0,1273	(5)	0,0015	(10)	0,1491	(8)	1,22	(13)

Pour la recherche de la structure nous avons procédé par isotypie avec les chromates $CsCr(CrO_4)_2$ [9] et $NH_4Fe(CrO_4)_2$ β [4], les composés ayant la même symétrie, le même groupe spatial, des paramètres voisins ainsi que le même nombre de groupements formulaires par maille.

Nous avons obtenu pour chaque hypothèse d'isotypie un coefficient R $\left(\sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o\right)$ respectivement égal à 74 et 19 %. Cette dernière solution, $RbFe(CrO_4)_2$ β isotype de $NH_4Fe(CrO_4)_2$ β, est donc seule acceptable. Dans le stade de l'affinement nous avons utilisé une méthode originale d'évaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire [10].

Pour les 461 taches observées l'affinement se stabilise pour R = 0,052. Nous avons calculé avec le schéma proposé les intensités des 177 taches indépendantes possibles et inobservées, toutes ont une intensité inférieure



Structure de $RbFe(CrO_4)_2$ β.

Les cercles blancs sont en cote 1/4, les cercles rayés en 3/4, les cercles doubles en 0 et 1/2.

à l'intensité minimale dépouillée. Dans le tableau nous indiquons les paramètres atomiques et les coefficients d'agitation thermique obtenus et leurs écarts types. La figure représente une vue schématique de la structure selon l'axe $\vec{b}$.

La structure peut être décrite comme constituée de tétraèdres et octaèdres liés entre eux de telle façon que ces polyèdres ne possèdent pas d'arêtes communes. Ainsi, selon l'axe $\vec{b}$, il y a formation de chaînes de motif $FeCr_2O_{10}$. Chacune de ces chaînes est reliée à trois autres chaînes pour former un réseau tridimensionnel. Un oxygène de chaque tétraèdre reste libre c'est-à-dire n'est pas en commun avec un octaèdre. Les atomes de rubidium occupent les sites existant entre ces chaînes; leur environnement est assuré par 10 voisins oxygènes à des distances comprises entre 2,89 et 3,17 Å, la distance moyenne étant de 3,09 Å. L'octaèdre FeO_6 s'écarte très peu de l'octaèdre régulier et la distance Fe—O (2,00 Å) est classique. Pour les tétraèdres (CrO_4) la dispersion angulaire est faible (de 107,9 à 112,2°) les distances interatomiques relevées justifient la distinction d'un oxygène libre par tétraèdre (1,58 Å pour l'oxygène « libre » et 1,66 pour les autres oxygènes).

Les résultats actuellement connus de la série $M^{I}Fe(CrO_4)_2$ anhydres permettent de distinguer trois types : un type monoclinique pour $M^{I}=Na$, K, de faible rayon ionique, présumé isotype de $KCr(CrO_4)_2$; un type orthorhombique pour les variétés β de $NH_4Fe(CrO_4)_2$ et $RbFe(CrO_4)_2$, isotypes de $Tl^{I}Tl^{III}(CrO_4)_2$ (11) pour lesquelles M^{I} a un fort rayon ionique; l'existence des variétés α pour ces derniers composés implique un second type structural orthorhombique qui pourrait être celui de $CsCr(CrO_4)_2$.

Les calculs nécessaires à ce travail ont été effectués au C. I. R. C. E. (Centre de Calcul du C. N. R. S.).

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) A. Bonnin, *Thèse*, Rennes, 1970.
(2) A. Hardy et P. Gravereau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1304.
(3) P. Gravereau et A. Hardy, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2333.
(4) A. Hardy et F. Gaboriaud, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2329.
(5) K. A. Wilhelmi, *Diss.*, Stockholm, 1966.
(6) M. Tournarie, *World list of crystallographic computer programs*, 3e éd., D. P. Shoemaker, M. I. T., Cambridge, Massachussetts, U. S. A.
(7) D. T. Cromer et J. T. Waber, 1964, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3056.
(8) Masayasu Tokonami, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 486.
(9) K. A. Wilhelmi, *Arkiv for Kemi*, 26, 1966, p. 141.
(10) M. Tournarie et A. Hardy, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 128.
(11) P. A. Koz'min et M. D. Surazhskaya, *Zh. Strukt. Khim.*, 9, 1968, p. 917.

A. B. : *Laboratoire de Chimie minérale, Département de Chimie minérale et métallurgie, I. N. S. A.*, 35031 *Rennes-Cedex;*

A. H. et E. G. : *Laboratoire de Cristallochimie minérale, Groupe de Recherche de Chimie physique de la Combustion, Université,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la rétention de l'oxygène moléculaire par le réseau de certaines apatites alcalino-terreuses.* Note (*) de

MM. Christian Rey, Jean-Christian Trombe et Gérard Montel, présentée par M. Georges Chaudron.

La capacité de rétention de l'oxygène moléculaire par le réseau apatitique varie suivant les dimensions des tunnels du réseau : on peut ainsi rapprocher le comportement des apatites, vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, de celui des composés d'insertion qui ne peuvent piéger que des molécules dont la taille est compatible avec les dimensions des cavités de leur réseau.

On sait qu'il existe des apatites phosphocalciques dont les tunnels renferment de l'oxygène à différents degrés d'oxydation [(1) à (4)]. Les apatites oxygénées, en particulier, renferment simultanément de l'oxygène moléculaire O_2 et des ions peroxyde $O_2^{=}$, et nous avons montré [(2), (4)] que ces ions peroxyde se dismutent par chauffage suivant la réaction représentée par l'équation chimique

$$2O_2^{=} \rightarrow 2O^{=} + O_2. \qquad \text{(I)}$$

Dans ce cas l'oxygène moléculaire issu de la dismutation est retenu dans le réseau cristallin jusqu'à une température de 600°C. Il existe également des peroxyapatites dont les tunnels ne renferment que des ions peroxyde $O_2^{=}$ (3).

Nous nous proposons, dans la présente Note, d'étudier le comportement au chauffage à l'air ou en atmosphère désséchée, des peroxyapatites phosphocalcique et phosphostrontique, et de le comparer à celui des apatites oxygénées phosphocalciques (5).

Le chauffage des peroxyapatites n'entraîne aucune altération de leur symétrie, qui reste hexagonale (groupe spatial $P\,6_3/m$), mais il provoque une variation de leurs paramètres cristallographiques. On voit sur le tableau I que la variation des paramètres est monotone dans le cas des apatites calciques, alors que le paramètre *a* des apatites strontiques prend une valeur maximale après chauffage à 350°C. On peut d'ailleurs noter que le paramètre *a* des apatites strontiques devient alors nettement supérieur à celui de l'hydroxyapatite phosphostrontique : nous interpréterons cette observation par la suite.

L'analyse chimique indique que le chauffage des peroxyapatites calcique ou strontique, s'accompagne d'une diminution importante de leur teneur en ions peroxyde (tableau I), qui devient négligeable dès que la température de chauffage est supérieure à 400°C. Cette observation indique qu'il se produit, au cours du chauffage, une réaction de dismutation des ions peroxyde comparable à celle qui intervient lors du chauffage des apatites oxygénées phosphocalciques [équation (I)].

TABLEAU I

Évolution des peroxyapatites phosphocalcique et strontique par chauffage à l'air

Température (°C)	Paramètres cristallographiques a (Å)	Paramètres cristallographiques c (Å)	Teneur en ions O_2^{2-} (% en poids)
Peroxyapatite phosphocalcique :			
Produit non chauffé	$9{,}38_1$	$6{,}86_2$	$1{,}8_8$
200	$9{,}38_5$	$6{,}86_1$	$1{,}8_0$
400	$9{,}41_2$	$6{,}87_7$	$0{,}3_5$
600	$9{,}42_3$	$6{,}88_3$	0
Hydroxyapatite phosphocalcique :			
	$9{,}42_1$	$6{,}88_3$	
Peroxyapatite phosphostrontique :			
Produit non chauffé	$9{,}73_2$	$7{,}24_6$	$1{,}7_1$
110	$9{,}74_1$	$7{,}25_1$	$1{,}4_6$
250	$9{,}76_3$	$7{,}26_6$	$0{,}9_8$
300	$9{,}77_2$	$7{,}27_0$	$0{,}7_1$
350	$9{,}77_4$	$7{,}27_2$	$0{,}5_5$
440	$9{,}76_2$	$7{,}28_1$	$0{,}1_0$
Hydroxyapatite phosphostrontique :			
	$9{,}76_0$	$7{,}27_9$	–

Nous avons confirmé cette interprétation de façon quantitative, dans le cas de la peroxyapatite phosphostrontique chauffée jusqu'à 350°C : en effet, le dosage de l'oxygène moléculaire, par attaque acide de cette apatite, indique que le réseau cristallin retient, jusqu'à 350°C, l'oxygène issu de la dismutation des ions peroxyde et que la quantité d'oxygène retenu correspond bien à la quantité d'ions peroxyde décomposés suivant l'équation (I); au-delà de 350°C l'oxygène moléculaire est partiellement libéré du réseau.

La vérification quantitative de la dismutation des ions peroxyde ne peut pas être effectuée dans le cas de la peroxyapatite phosphocalcique, car, dans ce cas, l'oxygène moléculaire n'est pas retenu de façon notable, par le réseau de l'apatite et se dégage au cours du chauffage.

Par ailleurs, la formation d'ions $O^{=}$ par dismutation des ions peroxyde [équation (I)] peut être mise en évidence par spectrographie infrarouge, lorsqu'on chauffe les peroxyapatites calcique ou strontique en atmosphère soigneusement desséchée : on sait, en effet, que la présence de ces ions se traduit par une perturbation importante du spectre de vibration des ions orthophosphate (5). Nous avons observé ces perturbations sur les spectres d'absorption infrarouge des deux peroxyapatites chauffées en atmosphère sèche. Lorsque les peroxyapatites calcique ou strontique sont chauffées à l'air, on observe d'ailleurs, par spectrographie infrarouge,

la formation d'ions OH^- qui résultent de l'hydrolyse des ions $O^=$ par la vapeur d'eau atmosphérique.

Il apparaît donc que les ions peroxyde contenus dans les peroxyapatites phosphocalcique ou strontique, se dismutent par chauffage; cependant le réseau de l'apatite calcique ne retient pas l'oxygène moléculaire, alors que celui de l'apatite strontique le retient quantitativement jusqu'à 350°C.

La rétention de l'oxygène moléculaire par le réseau de l'apatite strontique permet d'interpréter la variation du paramètre *a*, observée au cours du chauffage de cette apatite; jusqu'à 350°C il se produit une diminution de la teneur en ions peroxyde et une rétention d'oxygène moléculaire : ces deux phénomènes provoquent une augmentation du paramètre *a* qui devient alors nettement supérieur à celui de l'hydroxyapatite. Au-dessus de 350°C l'oxygène moléculaire est partiellement libéré et le paramètre *a* décroit.

TABLEAU II

Nature des produits	Paramètres cristallographiques *a* (Å)	*c* (Å)
Peroxyapatite phosphocalcique	$9,38_1$	$6,86_2$
Apatite oxygénée phosphocalcique	$9,49_5$	$6,87_5$
Peroxyapatite phosphostrontique	$9,73_2$	$7,24_6$

On voit ainsi que le comportement de la peroxyapatite phosphostrontique, vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, est semblable à celui des apatites oxygénées phosphocalciques ([2]), et que la peroxyapatite phosphocalcique se comporte de façon différente. Cette différence de comportement nous semble pouvoir être reliée aux dimensions des tunnels du réseau apatitique : le paramètre cristallographique *a* de la peroxyapatite phosphocalcique est, en effet, nettement inférieur à celui des apatites oxygénées phosphocalciques ou de la peroxyapatite phosphostrontique (tableau II). Si on considère, comme l'a montré Montel ([6]), que le diamètre moyen des tunnels du réseau apatitique varie, en première approximation, dans le même sens que le paramètre cristallographique *a*, on voit que le diamètre moyen des tunnels de la peroxyapatite phosphostrontique est plus élevé que celui des apatites oxygénées phosphocalciques, qui est lui même plus élevé que celui de la peroxyapatite phosphocalcique. On peut comparer le comportement de ces composés, vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, à celui des composés d'insertion, dans lesquels une molécule ne peut être piégée dans les cavités du réseau que si ses dimensions sont compatibles avec celles des cavités ([7]). Bien qu'on ne dispose pas de données suffisamment précises sur les dimensions des molécules d'oxygène, les observations que nous avons faites sont compatibles avec le sens de variation prévisible des dimensions des tunnels des apatites. Le diamètre moyen des tunnels de

la peroxyapatite phosphocalcique se révèle, trop petit pour retenir l'oxygène moléculaire, alors que celui des apatites oxygénées phosphocalciques semble le plus compatible avec la rétention de l'oxygène moléculaire puisque ce dernier demeure dans le réseau jusqu'à 600°C. Par contre les tunnels de la peroxyapatite phosphostrontique, encore plus grands que les précédents, seraient trop larges pour retenir quantitativement l'oxygène moléculaire à une température supérieure à 350°C.

(*) Séance du 19 février 1973.

(1) D. R. Simpson, *Amer. Miner.*, 54, 1969, p. 560.
(2) C. Rey, J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1081.
(3) J. C. Trombe, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 972.
(4) C. Rey, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, février 1972.
(5) J. C. Trombe, *Thèse*, Toulouse, juillet 1972.
(6) G. Montel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 468.
(7) G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1013.

Institut National Polytechnique de Toulouse,
École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos d'une nouvelle famille d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates cubiques : le système eau-pyrroline.*

Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

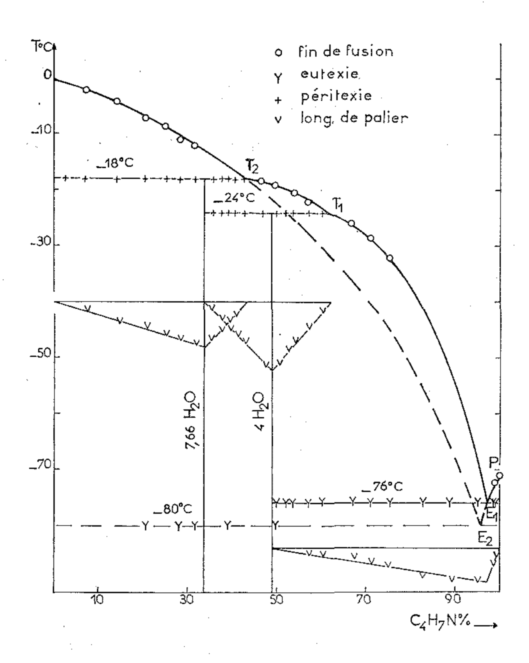
Le système eau-pyrroline étudié pour la première fois révèle la présence d'un hydrate P'.4 H_2O qui se décompose à — 24°C en un clathrate cubique de type I : P'.7,66 H_2O. Ce dernier est détruit à — 18,0°C au cours d'une péritexie qui libère de la glace.

Après avoir repris l'étude des clathrates cubiques engendrés par les éthers cycliques en milieu aqueux [(1), (2)], nous avons sélectionné quelques hétérocycles azotés de diamètre de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å pour examiner leur comportement dans les mêmes conditions. C'est en établissant les diagrammes de phases que ces espèces donnent avec l'eau que nous recherchons systématiquement les clathrates. Dans le système eau-isoxazole (3) nous avons montré qu'il se forme un clathrate cubique de type II lacunaire : I_S.34 H_2O; la pyrrolidine (4) nous a récemment permis d'identifier une combinaison à fusion congruente : P.5,75 H_2O dont le diffractogramme a confirmé l'appartenance aux clathrates cubiques de type I (5). La pyrrolidine est donc un « locataire » dont le diamètre (5,3 Å) est compatible avec l'occupation totale des deux sortes de lacunes, T et P de la structure « hôtesse ». Plus encombrante, la molécule de pyrroline P' : C_4H_7N (5,8 Å) a ensuite retenu notre attention. Le diagramme de phase eau-pyrroline est décrit dans la présente Note.

Le produit « EGA » employé de pureté supérieure à 99 %, miscible à l'eau en toutes proportions, vitrifie au refroidissement et cristallise après recuit. Son point de fusion n'est pas indiqué sur les tables de constantes, nous l'avons trouvé à — 71 $\pm$ 1°C; tandis que les solutions aqueuses de concentration pondérale inférieure à 33 % cristallisent spontanément, les solutions plus concentrées nécessitent un recuit de 3 jours à — 90°C pour y parvenir totalement. L'étude des équilibres liquide-solide a été menée par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges cristallisés (6).

Le diagramme de phases est présenté sur la figure, les compositions pondérales étant en abscisses et les températures (en degrés Celsius) en ordonnées. Il montre la présence de deux hydrates à décomposition péritectique dont les formules sont assignées par l'étude calorimétrique des invariants.

Les invariants stables. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de compositions comprises entre 0 et 33 % montrent toutes



un palier à — 18°C, dont l'importance croît avec la composition, suivi d'une brisure de fin de fusion dont la température s'abaisse régulièrement.

Entre 35 et 48 % un nouvel invariant, dont l'effet thermique s'amplifie avec la teneur en pyrroline apparaît à — 24°C, l'accident situé à — 18°C persiste mais son ampleur diminue pour s'annuler à 43 %.

Au-delà de 49 % un nouveau palier se signale à — 76°C ; pour les mélanges de compositions inférieures à 61 %, on remarque que le phénomène situé à — 24°C subsiste mais s'atténue tandis que pour ceux dont les points figuratifs s'échelonnent entre 60 et 100 %, seul le palier à — 76°C est présent.

Les diagrammes des effets thermiques correspondant aux trois invariants sont indiqués sur la figure. Les constructions triangulaires de Tammann permettent de préciser la nature des invariants et les compositions des phases qui y participent.

Les deux réactions péritectiques s'écrivent au refroidissement :

à — 18°C : Glace + Liq. T_2 (43,05 %) $\rightleftharpoons$ Hydrate$_1$ (33,3 %);
à — 24°C : Hydrate$_1$ (33,3 %) + Liq. T_1 (62, 0 %) $\rightleftharpoons$ Hydrate$_2$ (49,0 %).

La réaction eutectique

à — 76°C : Liq. E_1 (97,0 %) $\rightleftharpoons$ Hydrate$_2$ (49 %) + P'.

Les formules des hydrates s'en déduisent :

Hydrate$_1$ = P'.7,66 H_2O; Hydrate$_2$ = P'.4 H_2O.

Invariant métastable. — Quelques courbes d'analyse thermique se caractérisent par la présence d'un palier à — 80°C qu'un recuit à — 90°C permet d'effacer. L'ensemble du diagramme montre qu'il s'agit d'une eutexie métastable qui fait intervenir les deux constituants du système lorsque la cristallisation des phases intermédiaires ne s'est pas produite.

à — 80°C : Liq. E_2 (95,5 %) $\rightleftharpoons$ Glace + P'.

Les branches de liquidus. — Les branches stables sont renseignées par les températures de fin de fusion des mélanges. La glace précipite des solutions saturées le long de OT_2; le clathrate est en équilibre avec elles suivant le segment T_2T_1. C'est ensuite le tétrahydrate qu'abandonnent les magmas de T_1 à E_1. La pyrroline solide cristallise entre P et E_1. Son point de fusion s'abaisse de — 71 à — 76°C pour une teneur en eau de 2,5 % Lorsque les hydrates ne cristallisent pas, les branches de glace et de pyrroline se prolongent métastables le long de T_2E_2 et de E_1E_2.

Avant d'affirmer que l'hydrate P'.7,66 H_2O est un clathrate cubique nous avons vérifié sa structure en enregistrant son diffractogramme dans les conditions précédemment indiquées (4). L'identité des raies repérées avec celle du clathrate du dioxolanne (7) DO.7,3 H_2O nous prouve que la phase P'.7,66 H_2O correspond à la maille cubique de 12 Å (P *m* 2 *n*) construite à partir de 46 molécules d'eau. Tandis que l'hydrate de la pyrrolidine P.5,75 H_2O correspond à l'occupation des deux types de lacunes par le « locataire » 8 P.46 H_2O; celui de la pyrroline 6 P'.46 H_2O implique l'habitation des sites T seuls. Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant.

Tableau

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_4H_7N % = P' %	Réaction au refroidissement
Péritexie T_2	—18	T_2 = 43,05	Glace + Liq. $T_2 \rightleftharpoons$ P'.7,66 aq.
» T_1	—24	T_1 = 62,0	P'.7,66 aq. + Liq. $T_1 \rightleftharpoons$ P.'4aq
Eutexie stable E_1	—76	E_1 = 97,0	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ P'.4 aq. + P'.
» métastable E_2	—80	E_2 = 95,5	Liq. $E_2 \rightleftharpoons$ Glace + P'.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136 et 713; 273, série C, 1971, p. 15 et 1397; 274, série C, 1972, p. 553, 1108 et 1868.

(2) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.

(3) J. Kaloustian, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.

(4) L. Carbonnel, J. C. Rosso et C. Caranoni, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 622.

(5) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 1967, p. 43.

(6) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

(7) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
C. U. M. Luminy,
70, *route L. Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2.

CATALYSE. — *Étude de l'adsorption de l'hydrogène sur du fer divisé par mesure de l'aimantation à saturation.* Note (*) de MM. **Jacques Déportes, Jean-Paul Rebouillat, Roger Dutartre, Jean-Alain Dalmon** et **Guy Antonin Martin**, transmise par M. Louis Néel.

L'adsorption de H_2 sur du fer divisé provoque un accroissement de l'aimantation à saturation du métal, correspondant à une augmentation de moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr par molécule adsorbée. Les quantités de gaz fixées à 100°C correspondent à des taux de recouvrement très faibles. Ces résultats suggèrent que l'adsorption se fait sur certains sites de fer dont le moment magnétique initialement découplé, s'oriente parallèlement aux moments des atomes sous-jacents.

Lorsqu'on adsorbe un gaz sur un catalyseur ferromagnétique divisé, on observe en général une variation de l'aimantation à saturation, à partir de laquelle il est possible de tirer des renseignements sur la nature de la liaison entre le gaz et le métal. Cette variation peut être caractérisée par le paramètre α, la variation de moment magnétique exprimée en magnétons de Bohr (μ_B), par molécule adsorbée. Si on adsorbe H_2 sur Ni, $\alpha \simeq -1,4\ \mu_B$ [(1), (2)], sur Co, $\alpha \simeq -0,4$ ou $-0,8\ \mu_B$ (3) selon la température d'adsorption.

Par contre, il n'existe à notre connaissance aucune donnée magnétique concernant l'adsorption de H_2 sur Fe, alors que ce dernier élément est le principal constituant des catalyseurs de synthèse de NH_3 et a été de ce fait très étudié du point de vue de la catalyse et de l'adsorption.

La méthode que nous avons utilisée pour préparer les échantillons de fer divisé est la suivante : l'addition de NH_4OH à une solution de $Fe(NO_3)_3$ précipite $Fe_2O_3\ \alpha$. L'oxyde obtenu possède une surface de 200 m²/g. La réduction est effectuée sous un débit de quelques litres par heure d'hydrogène de haute pureté (99,995 %). L'échantillon 1 est réduit à 290°C pendant 61 h et l'échantillon 2 par paliers successifs de température : 14 h à 220°C, 10 h à 230°C, 14 h à 250°C, 10 h à 270°C puis 14 h à 290°C. Les dégazages sont effectués à 290°C sous un vide de 10^{-6} Torr pendant 15 h environ. Les surfaces BET sont déterminées par physisorption d'argon à 77 K; la chimisorption de H_2 est suivie à l'aide d'un appareillage volumétrique classique. Les mesures d'aimantation sont effectuées à 4,2 K dans une bobine supraconductrice par la méthode d'extraction. Dans ce montage, où les phénomènes de reptation de flux ont été maîtrisés, la résolution est de 10^{-5} (5) et le champ maximal de 50 kOe.

Les différentes caractéristiques des deux échantillons sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Échantillon	Degré de réduction (%)	Surfaces BET (m^2/g)	Quantité H_2 adsorbée à 100°C sous 0,5 Torr (ml TPN/g Fe)	H/M
1................	100 ∓ 1	≃ 10	0,08	1/33
2................	84 ± 1	≃ 10	0,45	1/6

La quantité d'hydrogène adsorbée sur l'échantillon 2 est environ 5 fois plus élevée que sur l'échantillon 1, alors que les surfaces BET sont égales.

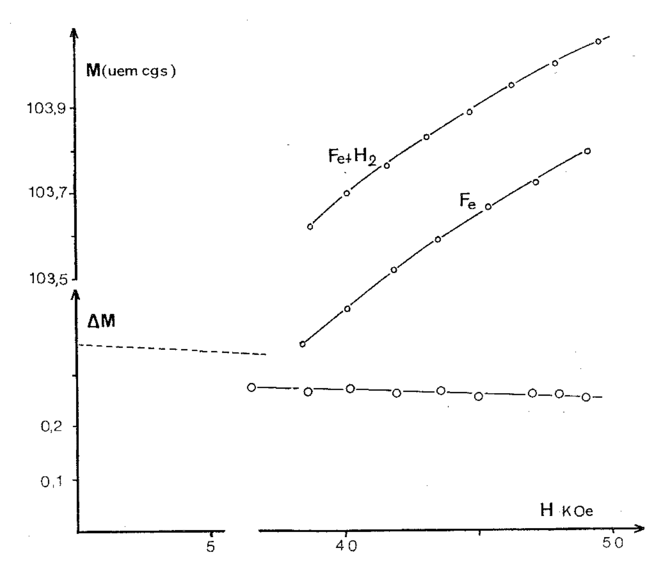


Fig. 1. — Aimantation à 4,2 K de l'échantillon 2 avant et après adsorption, en fonction du champ magnétique.

De plus le rapport H/M (nombre d'atomes d'hydrogène par atome métallique de surface) est dans les deux cas nettement plus petit que 1. Ceci suggère que H_2 s'adsorbe sur des sites particuliers dont la concentration dépend de la méthode de préparation. La présence d'une phase non réduite importante dans l'échantillon 2 pourrait suggérer que l'adsorption s'effectue sur la phase non réduite : en fait, nous avons vérifié que l'oxyde ne fixe pas H_2 dans les conditions de l'expérience.

Les courbes d'aimantation de l'échantillon 2 avant et après adsorption sont représentées sur la figure 1. La variation d'aimantation à saturation a été calculée par extrapolation à champ nul. Sur la figure 2 nous avons

porté les variations de l'aimantation à saturation M_s des deux échantillons avec la quantité d'hydrogène adsorbée QH_2 : on observe une augmentation linéaire de M_s avec QH_2; cette linéarité indique l'existence d'un seul état de chimisorption. La valeur de α est de $+ 3,7 \mu_B \mp 0,4$. Une réduction d'ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} par H_2 pourrait expliquer le signe positif de α. Cependant, le fait que tout l'hydrogène fixé puisse être désorbé quantitativement est peu compatible avec cette hypothèse. La possibilité d'une

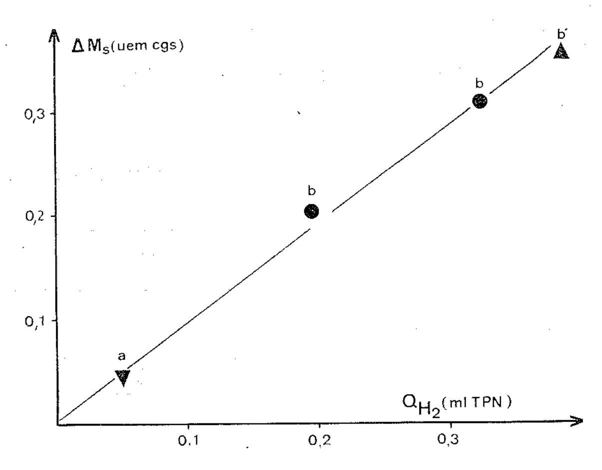


Fig. 2. — Variations de l'aimantation à saturation à 4,2 K avec la quantité d'hydrogène chimisorbée QH_2. Le point *a* est relatif à l'échantillon 1, les points *b* et *b'* à deux échantillons du type 2.

adsorption sur le fer avec transfert d'électrons de la bande *d* vers l'adsorbat doit également être écartée car elle conduit à $- 2 \mu_B < \alpha < + 2 \mu_B$ (cas de la formation de H^- et de H^+).

Pour rendre compte de la forte valeur positive de α, nous avons admis l'existence d'atomes de fer dont le moment n'est pas couplé avec les moments des atomes sous-jacents. Ces atomes magnétiquement désordonnés peuvent redevenir ferromagnétiques à la suite de l'adsorption de l'hydrogène si l'adsorption est dissociative, comme le suggèrent certaines expériences récentes sur des rubans polycristallins de fer ([5]), la valeur de α que l'on peut prévoir sera approximativement égale à 2 fois celle du moment de l'atome de fer, soit $4,4 \mu_B$, valeur proche de celle qui est observée. Une telle hypothèse permet également d'expliquer pourquoi l'adsorption se fait sur des sites particuliers.

Conclusion. — Alors que sur le nickel et le cobalt l'adsorption de H_2 provoque une diminution de l'aimantation à saturation, sur le fer on observe une augmentation. L'hydrogène ne se répartit pas sur toute la

surface métallique mais se fixe sur des sites particuliers, vraisemblablement des atomes de fer dont le moment est découplé et qui redeviennent ferromagnétique par suite de l'adsorption.

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) P. W. Selwood, *Adsorption and Collective Paramagnetism*, Academic Press, London and New York, 1962, p. 68.

(2) G. A. Martin, G. Dalmai-Imelik et B. Imelik, *Adsorption and Desorption Phenomena*, Ed. F. Ricca, Academic Press, London and New York, 1972, p. 434.

(3) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Colloques C. N. R. S.* (*Thermochimies*, 201, 1972, p. 593).

(4) J.-P. Rebouillat, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Grenoble, 1972.

(5) E. Chornet, *J. Catalysis*, 27, 1972, p. 246.

J. D. et J.-P. R. :
Laboratoire de Magnétisme du C. N. R. S.,
B. P. n° 166, *Centre de Tri,*
38042 *Grenoble-Cedex;*

R. D., J. A. D. et G. A. M. :
Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre*-1918.
69100 *Villeurbanne.*

EXPLOSIFS. — *Expériences sur la transition déflagration-détonation dans les explosifs condensés.* Note (*) de M. **Jacques Calzia**, présentée par M. Paul Laffitte.

A l'aide de différents dispositifs d'enregistrements photographiques et de sondes, on a déterminé l'influence des caractéristiques du dispositif d'amorçage, de la densité de chargement, de la granulométrie sur la longueur de prédétonation dans des charges cylindriques d'hexogène.

Cherchant à la suite de divers chercheurs [(1) à (11)] à préciser davantage comment dans un explosif condensé, la déflagration se transforme en détonation, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences avec de l'hexogène sous différentes formes granulométriques et avec de l'hexocire 95/5.

Nous avons voulu d'abord visualiser la transition déflagration-détonation et pour cela suivi la propagation du front de la zone de réaction, d'une part à l'aide de sondes résistantes, d'autre part à l'aide d'enregistrements photographiques (12).

Les sondes disposées longitudinalement dans la cartouche étaient alimentées par un courant d'intensité constante de façon à pouvoir suivre sur un oscilloscope la variation de leur résistance et en déduire à chaque instant la célérité de propagation du front de réaction.

Les enregistrements photographiques ont été réalisés avec trois caméras, une caméra à fente à activité totale (caméra C. F. 1 du Laboratoire Central de l'Armement), une caméra à convertisseur d'images (caméra TRW), une caméra à images intégrales (caméra C. I. 5 du Laboratoire Central de l'Armement).

Lors des enregistrements à l'aide de sonde, l'explosif était confiné dans un tube d'acier, diamètre 40/49 mm de 200 mm de long muni à ses deux extrémités de bouchons vissés. L'initiation était obtenue en mettant au contact de l'explosif un petit cylindre en carton contenant une charge d'allumage faite d'un inflammateur (« Gévelot » P. 53) et d'une masse m_p de poudre M. I. 9 (59 % de perchlorate d'ammonium et 41 % d'aluminium). Le bouchon du tube situé du côté de cette charge d'allumage avait un orifice de diamètre $\varnothing_t$ permettant le passage des fils de l'inflammateur et l'écoulement, avant la rupture des parois du tube, d'un flux plus ou moins important (suivant la dimension de $\varnothing_t$) de gaz brûlés.

Pour les enregistrements cinématographiques, l'explosif était confiné dans un tube en polyester moulé, diamètre 40/120 mm de 200 mm de long, maintenu entre deux flasques métalliques dont l'un, situé du côté de l'amorçage, avait un trou $\varnothing_t = 16$ mm. Le mode d'initiation était le même que celui déjà décrit.

Nous avons pu ainsi établir les diagrammes de marche (espace x, temps t) des fronts de déflagration et de détonation qui nous ont permis de constater que la détonation prenait en général naissance en avant du front de déflagration [12] et d'étudier l'influence sur la longueur de prédétonation d (distance à laquelle apparaît la détonation dans l'explosif) de la masse m_p de la charge d'allumage, du diamètre $\varnothing_t$ de l'orifice d'échappement des gaz brûlés, de la densité Δ de chargement de l'explosif et de la granulométrie $\varnothing$ de celui-ci.

L'influence de la masse m_p de la charge d'allumage a été étudiée sur de l'hexocire 95/5 chargé à la densité 1,15. Comme on peut le constater en examinant quelques-uns des résultats résumés dans le tableau I, la masse m_p de la charge d'allumage n'influe pas de façon significative sur la distance d.

TABLEAU I

m_f (g)	1	2	3	5	10	15	20
d ($\pm$ 2 cm)	11	11	11	11	10	9	10

Les expériences sur l'influence du diamètre $\varnothing_t$ de la tuyère sur d, ont été également effectuées avec de l'hexocire 95/5 chargé à la densité 1,15, la masse m_p de poudre d'allumage étant de 10 g.

TABLEAU II

$\varnothing_t$ (mm)	2,5	3	5	9	11	15	19	21	23	25
d ($\pm$ 2 cm)	10	10	10	11	12	10	10	10	(*)	(*)

(*) Non allumage de l'explosif.

D'après nos observations (*cf.* tableau II), tant que $\varnothing_t \leq 21$ mm, d varie également peu avec $\varnothing_t$, et pour $\varnothing_t > 21$ mm, l'inflammation de la poudre M. I. 9 n'est pas suivie de l'allumage de l'explosif, sans doute parce que, dans ce cas, on réalise les conditions dans lesquelles se produit un phénomène classique en balistique intérieure observé lorsque le rapport de la surface frontale de la cartouche d'explosif à l'aire $\pi\, \varnothing_t^2/4$ de l'orifice devient trop faible [13].

Pour étudier l'influence de la densité de changement Δ de l'explosif, nous avons opéré avec un hexogène B d'une granulométrie moyenne $\varnothing \simeq 120\ \mu$, en utilisant une charge d'allumage $m_p = 10$ g et $\varnothing_t = 3$ mm.

Ainsi que le montrent les résultats obtenus (tableau III), la longueur d de prédétonation diminue lorsque la densité de chargement Δ croît de 1,14 à 1,50, et cela en bon accord avec les constatations d'autres chercheurs [5].

TABLEAU III

Δ	1,14	1,19	1,24	1,33	1,40	1,50
d (cm)	6 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	3 $\pm$ 0,5	4 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0,5	3 $\pm$ 0,5

Enfin de l'étude de l'influence de la granulométrie de l'explosif effectuée avec différents types d'hexogène tous chargés à la densité 1,15 et

avec $m_p = 10$ g, $Ø_t = 3$ mm, il ressort (*cf.* tableau IV) que d diminue lorsque le diamètre des grains Ø augmente de 13 à 170 μ.

TABLEAU IV

Ø (μ)	13	45	120	170
d (cm)	9 ± 2	7 ± 1	5,5 ± 1	4,5 ± 1

De plus, en comparant les résultats obtenus en ajoutant à l'hexogène des produits inertes (graphite par exemple) et avec divers explosifs, nous avons observé que la détonation prenait naissance d'autant plus rapidement que l'explosif avait une grande sensibilité à l'impact.

Cette constatation et le fait que la détonation apparaît en général en avant du front de déflagration confirment la validité du schéma proposé par Kistiakowsky (6) selon lequel, comme dans les explosifs gazeux [*cf.* (14)], l'accélération du front de déflagration entraîne l'émission en avant de ce front, au sein de l'explosif, d'un train d'ondes de compression qui peuvent se rattraper à une certaine distance de ce front pour former une onde de choc. Si cette onde de choc a une intensité suffisante, elle initie la réaction chimique et donne naissance à une onde de détonation et à une onde rétrograde (onde de retonation).

(*) Séance du 19 mars 1973.
(1) K. K. ANDREEV et V. V. GORBUNOV, *Rus. J. Phys. Chem.*, 37, nº 9, 1963, p. 1061-1065.
(2) F. A. BAUM, *Physique des explosions*, Moscou, 10, 1959, p. 363-428; traduction dans *S. T. L. Translation séries*, nº 66, 1962.
(3) A. F. BELYAEV, A. I. KOROTKOV et A. A. SULIMOV, *Zh. Prikl. Mekhan. i Techn. Fiz.*, 5, 1963.
(4) R. W. GIPSON et A. MACEK, *Eight Symposium on Combustion*, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1962, p. 847-854.
(5) N. GRIFFITHS et J. M. GROOCOCK, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4154-4162.
(6) G. B. KISTIAKOWSKY, *Third Symposium on Combustion*, The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949, p. 560-565.
(7) A. I. KOROTKOV, A. A. SULIMOV, A. V. OBMENIN, V. F. DUBOVITSKIY et A. I. KIRKIN, *Fizika Goreniya i Vzryva*, 5, nº 3, 1969, p. 315-325.
(8) A. MACEK, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 162-167.
(9) A. Y. OBMENIN, A. I. KOROTKOV, A. A. SULIMOV et V. F. DUBOVITSKIY, *Fizika goreniya i Vzryva*, 5, nº 4, 1969, p. 461-470.
(10) D. PRICE et J. F. WEHNER, *Combustion and Flame*, G. B., 9, nº 1, 1965, p. 73-80.
(11) J. ROTH, *Conference on the Chemistry and Physics of detonation*, U. S. Office of Naval Research, Washington, 1951, p. 51-59.
(12) J. CALZIA et H. CARABIN, *5th International Symposium on detonation*, Pasadena, 1970.
(13) P. TAVERNIER, *Cours de Balistique intérieure*, École d'Application des Poudres, Paris, 1954.
(14) VAN TIGGELEN et coll., *Oxydations et Combustions*, II, Ed. Technip., Paris, 1968, p. 906-915.

Service Technique des Poudres et Explosifs,
12, *quai Henri IV*,
75004 *Paris.*

THERMOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés thermodynamiques des polyanions à densité de charge variable.* Note (*) de Mme Marguerite Rinaudo, MM. Jean Mazet et Michel Milas, présentée par M. Georges Champetier.

Introduction. — L'étude de l'interaction des ions compensateurs avec les polyélectrolytes a donné lieu durant les dix dernières années à de nombreux travaux, tant dans le domaine théorique qu'expérimental. Il nous paraît intéressant actuellement de discuter de l'influence de la nature du cation sur la fraction d'ions libres mesurée par différentes méthodes.

Nous proposons dans ce travail de confronter les valeurs expérimentales obtenues par mesure de la pression osmotique, de la tension de vapeur et par potentiométrie avec des électrodes spécifiques sur des solutions de carboxyméthylcelluloses à densité de charge variable en absence de sel neutre. Ce type de polyélectrolyte peut être considéré comme rigide localement, ce qui permet de confronter les résultats expérimentaux avec ceux que l'on déduit des théories classiques [(1) à (4)].

Rappel. — Les propriétés générales des polyélectrolytes ont été décrites par Katchalsky (5), puis Strauss (6). Les propriétés thermodynamiques des solutions sont imposées, en solutions diluées, par la valeur du potentiel électrostatique créé par le polyion. Le modèle de Lifson et Katchalsky (1) entre autres permet de décrire la répartition des potentiels dans la solution et de prévoir théoriquement la valeur du coefficient d'activité γ et du coefficient osmotique Φ d'une solution; le coefficient osmotique est défini comme le rapport entre la pression osmotique mesurée et la pression osmotique calculée à partir de la concentration ionique; on démontre que γ est identique à Φ et indépendant de l'ion compensateur à valence identique (5). A l'heure actuelle, les différentes théories admettent l'indépendance de γ et Φ avec l'ion compensateur; pour notre part, nous assimilerons γ et Φ avec la fraction d'ions compensateurs libres mesurée respectivement soit par potentiométrie et tonométrie, soit par pression osmotique.

Méthodes expérimentales. — Les études sont faites sur des solutions aqueuses de carboxyméthylcelluloses (CMC) à degrés de substitution $(\overline{DS})$ variables préparées au laboratoire; la forme H-CMC est obtenue par passage du sel de sodium Na-CMC sur échangeur d'ions « Amberlite » IR 120 H^+; les formes X-CMC sont obtenues par neutralisation exacte.

Les mesures de pression osmotique sont réalisées à 25°C avec un osmomètre « Melabs » équipé d'une membrane « Sartorius » SM 121-36 sur des

solutions 2.10^{-3} N; la pression osmotique calculée ne tient compte que de la concentration en ions compensateurs.

Les mesures des fractions d'ions libres sont obtenues avec un potentiomètre « Sargent » S 30 000 équipé d'une électrode « Orion » modèle 92-19 pour la mesure de l'activité des ions K^+ et Cs^+ ou d'électrodes « Jena » sensibles aux ions Na^+ et K^+; l'électrode de référence est une électrode à jonction double « Orion » modèle 9002.

La fraction d'ions libres $\gamma = c_{exp}/c_{TOT}$ est obtenue à partir de la concentration d'ions libres déterminée expérimentalement (c_{exp}) à l'aide d'un étalonnage préalable avec des solutions de sels (NaCl, KCl, CsCl) de concentrations connues; c_{TOT} représente la concentration totale de la solution en sites dissociables.

La modification de tension de vapeur des solutions est déterminée à l'aide d'un tonomètre « Knauer ». L'étalonnage est effectué avec des solutions d'électrolytes LiCl, NaCl, KCl pour des concentrations comprises entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} N; il n'y a pas de différences mesurables entre ces électrolytes.

Résultats expérimentaux et discussion. — L'ensemble des résultats est consigné pour les différents produits étudiés dans le tableau I; nous donnons successivement les valeurs de γ, Φ, γ' représentant respectivement les fractions d'ions libres mesurées par potentiométrie, par mesure de la pression osmotique et par mesure de l'abaissement de tension de vapeur.

Tableau I

Résultats expérimentaux

$\overline{DS}$	X.....	Li	Na	K	Cs	Ca
1,1	γ..........	–	0,640	0,650	0,640	0,300
	Φ.........	–	0,600	–	–	–
	γ'.........	0,520	0,550	0,600	–	–
1,6	γ..........	–	0,470	0,515	0,510	0,190
	Φ.........	0,430	0,440	0,460	–	0,230
	γ'.........	0,490	0,470	0,520	–	–
2,5	γ..........	–	0,350	0,400	0,400	0,145
	Φ.........	–	0,300	–	–	0,140
	γ'.........	0,300	0,340	0,370	–	–

γ : valeurs obtenues par potentiométrie à $\pm$ 8 %.
Φ : valeurs obtenues par pression osmotique à $\pm$ 10 %.
γ' : valeurs obtenues par tonométrie à $\pm$ 0,05.

De ces valeurs il ressort que, pour les cations monovalents, la fraction d'ions libres dépend peu de leur nature; toutes les techniques conduisent à une séquence par valeurs décroissantes : Cs $\simeq$ K > Na > Li. Cet ordre

peut être comparé à la séquence d'affinité obtenue par d'autres techniques [(7), (8)]; on sait en effet que pour les polyélectrolytes carboxyliques, l'affinité par valeurs croissantes est $Cs < K < Na < Li$. Le nombre de paires d'ions varie vraisemblablement parallèlement à l'affinité, de sorte qu'il est concevable que la charge nette du polyion soit d'autant diminuée; le phénomène est plus sensible à densité de charge élevée.

Le même type de résultats a été obtenu par mesure de la diffusion libre des ions Cs^+ et Na^+ (9); nous avons montré que le coefficient de diffusion D/D_0 dépendait de la nature du cation; on obtient toujours un rapport $(D/D_0)_{Cs^+}/(D/D_0)_{Na^+} > 1$ et sa valeur augmente avec le $\overline{DS}$.

Deux conclusions s'imposent; la première est la mise en évidence de l'influence de la charge nette sur les propriétés thermodynamiques. Ceci doit conduire à l'élaboration d'un modèle théorique qui prévoit ce phénomène. Dolar (10) récemment a proposé une première approche qui tient compte des dimensions ioniques.

La seconde conclusion que l'on tire de l'ensemble de ces résultats est que les trois méthodes conduisent à des valeurs expérimentales en très bon accord, et ceci est fondamental, en apportant une confirmation de la validité des méthodes mises en œuvre. Il convient de rappeler que par mesure de la conductivité des solutions, nous avons déduit la valeur de la fraction d'ions libres en bon accord avec celles données dans ce travail [(8), (11)].

L'ensemble des valeurs expérimentales est enfin comparé [tableau II (12)] aux valeurs théoriques calculées pour des produits de $\overline{DS}$ voisins à l'aide des théories de Katchalsky [(1), (2)], Oosawa [(3), (4)]. L'accord est satisfaisant avec le coefficient d'activité théorique D/D_0 et γ_0, alors que le coefficient osmotique Φ_K ne reflète jamais la valeur obtenue expérimentalement pour Φ. Ceci est en accord avec nos précédentes conclusions [(2), (12)].

TABLEAU II

Rappel des valeurs théoriques (12)

	Ions monovalents			Ions bivalents		
$\overline{DS}$	D/D_0	Φ_K	γ_0	D/D_0	Φ_K	γ_0
1.............	0,574	0,447	0,725	0,327	0,249	0,362
1,7...........	0,366	0,281	0,425	0,193	0,147	0,212
2,49..........	0,253	0,194	0,291	0,130	0,099	0,145

D/D_0 : coefficient de diffusion (9).
Φ_K : coefficient osmotique selon Katchalsky (1).
γ_0 : fraction d'ions libres selon Oosawa (3).

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) S. Lifson et A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, 13, 1953, p. 43.

(2) M. Rinaudo et B. Loiseleur, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 882.

(3) F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Dekker, 1971.

(4) M. Rinaudo et B. Loiseleur, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1606.

(5) A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz et O. Kedem, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, Conway-Barradas, J. Wiley, New York, chap. 15, 1966.

(6) R. W. Armstrong et U. P. Strauss, *Encyclopedia of Polymer Sciences and Technology*, 10, 1969, p. 781.

(7) R. Zana, C. Tondre, M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1258.

(8) M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1489.

(9) M. Rinaudo, B. Loiseleur, M. Milas et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1003.

(10) D. Dolar, Conférence, École sur les Polyélectrolytes, Forges-les-Eaux (France), juin 1972.

(11) M. Rinaudo et M. Milas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1170.

(12) M. Rinaudo, Conférence, École sur les Polyélectrolytes, Forges-les-Eaux, (France) juin 1972.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
C. N. R. S.,
Domaine universitaire,
38041 *Grenoble-Cedex* 53.

MÉTALLURGIE. — *Etude de la redistribution du soluté lors de la solidification d'un alliage binaire et de la cristallisation en tant que méthode de purification.* Note (*) de Mme **Monique Lallemand**, MM. **Gérard Lormand** et **Maurice Chevreton**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide du calcul opérationnel, on obtient pour le coefficient de partage effectif une nouvelle expression qui prévoit, dans le cas des faibles gradients thermiques à l'interface, l'existence d'une surfusion constitutionnelle sans temps d'incubation. On peut préciser ainsi quelques limitations de la cristallisation en tant que méthode de purification.

Introduction. — Lors de la cristallisation d'un alliage binaire, l'étude de la répartition du soluté entre le liquide et le solide est généralement traitée en terme de coefficient de partage [(1) à (4)]. On appelle coefficient

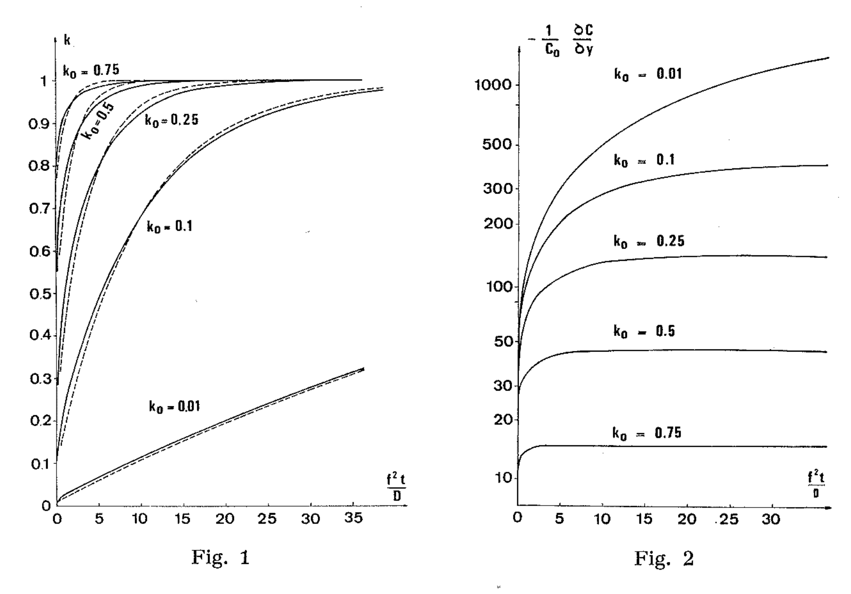


Fig. 1. — Variation de k en fonction de $f^2 t/D$ [traits pleins : ce travail; traits discontinus : d'après (4)].

Fig. 2. — Évolution du gradient de concentration dans le liquide à l'interface en fonction de $f^2 t/D$.

de partage à l'équilibre la limite k_0, pour les faibles concentrations, du rapport de la concentration du solide à celle du liquide lorsque les deux phases sont en équilibre thermodynamique. Cet équilibre est détruit lors

d'une solidification. Par définition, le coefficient de partage effectif est alors le rapport k de la concentration du solide à l'interface à celle du liquide loin de l'interface.

Hypothèses et mise en équations. — Nous traitons de la solidification unidirectionnelle d'un alliage binaire constitué d'un solvant A et d'un soluté B dont la concentration est C_0. L'alliage fondu, contenu dans une nacelle de grande longueur, est solidifié à vitesse constante f. On appelle D le coefficient de diffusion de B dans A. Le coefficient de partage à l'équilibre k_0 est supposé valable à l'interface. Les effets de la convection au sein du liquide et de la diffusion dans le solide sont négligeables. Dans un repère lié à l'interface, la diffusion de B dans A durant la solidification est régie par l'équation (1), dans laquelle $C(y, t)$ est la concentration du liquide à l'instant t et à la distance y de l'interface :

$$\frac{\partial C(y, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(y, t)}{\partial y^2} + f \frac{\partial C(y, t)}{\partial y}. \tag{1}$$

La conservation du soluté B dans le solide et le liquide se traduit par

$$D \frac{\partial C(0, t)}{\partial y} + (1 - k_0) f C(0, t) = 0. \tag{2}$$

En posant $\bar{C}(y, p) \sqsubset C(y, t)$, les transformées de Laplace de (1) et (2) admettent pour solution :

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{C}(y, p) &= \frac{C_0}{p} \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{4D}{f^2} p}} \right. \\ &\qquad \left. \times \exp\left(- \frac{f}{2D} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4D}{f^2} p} \right) \right) y \right], \\ C(y, \infty) &= \lim_{p \to 0} p \bar{C}(y, p) = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(- \frac{f}{D} y \right) \right) \quad \text{régime permanent.} \end{aligned} \right. \tag{3}$$

L'expression de la concentration du liquide à l'interface, c'est-à-dire l'original de $\bar{C}(o, p)$ est

$$\left\{ \begin{aligned} C(0, t) &= \frac{C_0}{k_0} K\left(\frac{f\sqrt{t}}{2\sqrt{D}} \right), \\ K(u) &= \frac{1}{2} \{ 1 + \Theta(u) + (2k_0 - 1)[1 - \Theta((2k_0 - 1)u)] \exp(-4k_0(1 - k_0)u^2) \}, \end{aligned} \right. \tag{4}$$

où $u = (f/2)\sqrt{t/D}$ et Θ est la fonction erreur.

La définition du coefficient de partage effectif conduit à

$$k = \mathrm{K}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{fx}{\mathrm{D}}}\right), \qquad (5)$$

où x est la longueur solidifiée à la vitesse f. Ainsi k dépend de la nature des constituants A et B, des conditions opératoires et aussi de la longueur solidifiée.

Les courbes en traits pleins de la figure 1 représentent, pour quelques valeurs de k_0, les variations de k prévues par la relation (5). Les courbes en traits discontinus représentent celles calculées par Tiller et coll. [4]. Les deux réseaux de courbes sont en bon accord bien que ces auteurs supposent *a priori* les variations de $\mathrm{C}_s(x)$ proportionnelles à $(\mathrm{C}_0 - \mathrm{C}_s(x))$.

Puisque k tend vers sa limite d'autant plus rapidement que k_0 est voisin de 1 (*fig.* 1), le volume solidifié par cristallisation est d'autant plus important que k_0 et f sont plus faibles. La purification par cristallisation semble donc particulièrement indiquée pour éliminer d'un solvant les solutés à très faible coefficient de partage.

Conditions d'existence d'une surfusion constitutionnelle. — Un autre facteur particulièrement important est le gradient de concentration dans le liquide à l'interface. En effet, si m est le pente du liquidus, la quantité $-m\,(\partial \mathrm{C}(o, t)/\partial y)$ donne la valeur du gradient thermique au-dessous de laquelle une partie du liquide sera surfondue et au-dessus de laquelle il n'y aura jamais surfusion constitutionnelle. De la relation (2), on tire

$$\frac{\partial \mathrm{C}(0, t)}{\partial y} = -\frac{1-k_0}{k_0}\frac{f}{\mathrm{D}}\mathrm{C}_0\,\mathrm{K}\left(\frac{f}{2}\sqrt{\frac{t}{\mathrm{D}}}\right).$$

La figure 2 représente l'évolution $\partial \mathrm{C}(o, t)/\partial y$ pour quelques valeurs de k_0.

Selon la valeur du gradient thermique G dans le liquide à l'interface, trois cas sont à distinguer :

$$\mathrm{G} > m\frac{1-k_0}{k_0}\frac{f\,\mathrm{C}_0}{\mathrm{D}} \quad \text{(pas de surfusion constitutionnelle),}$$

$$m\frac{1-k_0}{k_0}\frac{f\,\mathrm{C}_0}{\mathrm{D}} > \mathrm{G} > m(1-k_0)\frac{f\,\mathrm{C}_0}{\mathrm{D}} \quad \text{(surfusion constitutionnelle après un certain temps d'incubation),}$$

$$\mathrm{G} < m(1-k_0)\frac{f\,\mathrm{C}_0}{\mathrm{D}} \quad \text{(surfusion constitutionnelle sans temps d'incubation).}$$

Puisque la surfusion constitutionnelle entraîne dans le solide l'apparition de cellule dont les joints piègent les atomes de soluté [5], la purification n'est pleinement efficace que lorsque cette surfusion est évitée. Lorsque k_0 est très faible, l'expression du gradient critique montre qu'il faut soit limiter la vitesse de cristallisation, soit n'utiliser la cristallisation

qu'au stade ultime de purification. Une limitation de la méthode apparaît dans le cas des alliages présentant un eutectique pour les faibles concentrations en soluté. En effet, il est nécessaire que la concentration maximale du liquide C_0/k_0 soit toujours inférieure à la concentration de l'eutectique pour éviter sa solidification.

Conclusion. — L'expression de la loi de répartition du soluté dans le solide obtenu par cristallisation d'un alliage binaire dilué détermine les conditions opératoires requises pour une purification. Un faible coefficient de partage permet une purification efficace si l'on évite la surfusion constitutionnelle et le dépôt éventuel d'un eutectique en adoptant soit une cristallisation lente, soit une teneur initiale en impuretés réduite. La purification des alliages sera particulièrement délicate pour k_0 voisin de 1 ou voisin de 0.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) J. A. Burton, R. C. Prim et W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1987.
(2) R. G. Pohl, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1170.
(3) B. Ya. Luybov et D. E. Temkin, *Growth of crystals*, 3, A. Shubnikov et N. N. Sheftal' editors, 1959, p. 40.
(4) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter et B. Chalmers, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 428.
(5) J. W. Rutter et B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 15.

Laboratoire d'Étude des Matériaux,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stabilité des solutions solides cubiques d'oxydes de lanthane, d'yttrium et d'erbium dans la zircone aux températures inférieures à* 1500°C. Note (*) de M. **Christian Labat**, Mme **Monique Heughebaert-Therasse** et M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que la zircone coprécipitée avec de l'oxyde de lanthane conduit à des solutions solides métastables à des températures comprises entre 900 et 1000°C, et que ces solutions solides évoluent avant leur transformation. Par contre, lorsque la zircone est coprécipitée avec de l'oxyde d'yttrium ou de l'oxyde d'erbium, la solution solide cubique stable se forme dès la cristallisation vers 460°C. Les auteurs proposent une interprétation de ces observations.

Nous avons montré dans les Notes précédentes [(1), (2)] que les solutions solides cubiques métastables de magnésie et d'oxyde ferrique dans la zircone subissent une évolution lorsqu'on les porte à différentes températures dans leur domaine de métastabilité. Cette évolution se traduit en particulier par une variation du paramètre cristallographique *a*, mesuré à la température ordinaire, de chaque solution solide, en fonction de la température de chauffage. Nous avons proposé une interprétation de ce phénomène en nous référant à la théorie d'Ubbelhode (3) relative aux changements de phases d'ordre élevé.

Nous nous proposons, dans cette Note, de rapporter des résultats expérimentaux qui viennent préciser l'interprétation précédente.

Nous avons préparé des solutions solides d'oxydes de lanthane, d'yttrium et d'erbium dans la zircone, par la technique de coprécipitation d'oxydes hydratés amorphes décrite par Stöcker et Collongues (4), et nous avons déterminé par analyse thermique différentielle, les températures de cristallisation des coprécipités de différentes compositions.

Dans le cas du système zircone-oxyde de lanthane, on observe que la température de cristallisation augmente de 390° pour la zircone pure à 780°C lorsque la teneur du coprécipité atteint 35 % en moles d'oxyde de lanthane : on peut noter que cette élévation de la température de cristallisation des coprécipités, est nettement supérieure à celle que nous avons observée dans le cas des différents systèmes précédemment étudiés. L'augmentation de la température de cristallisation est, au contraire, très faible dans le cas des coprécipités de zircone et d'oxyde d'yttrium, de zircone et d'oxyde d'erbium : cette température passe, en effet, de 390 à 460°C dans le premier cas, et de 390 à 475°C dans le second, lorsque la teneur des coprécipités en oxyde d'addition passe de 0 à 30 % en moles.

La cristallisation des coprécipités de zircone et d'oxyde de lanthane donne naissance à une phase cubique métastable quand leur teneur en oxyde de lanthane est comprise entre 5 et 33 % en moles : on peut remarquer que la solubilité de cet oxyde dans la zircone cubique métastable vers

800°C est nettement supérieure à sa solubilité dans la zircone cubique stable C_1 à sa température de fusion vers 2 200°C (environ 20 %) (5). Cette observation permet de souligner les différences structurales qui existent certainement entre les solutions solides cubiques stables et métastables d'oxyde de lanthane dans la zircone.

Nous avons observé, en outre, que le paramètre cristallographique *a* de ces solutions solides cubiques métastables évolue, à composition initiale donnée, dans le domaine de température où elles se transforment progressivement en pyrochlore.

TABLEAU

% mole La_2O_3	T (°C) 700	800	850	875	900	925	950	975
5	$5,15_6$	$5,15_5$	–	–	–	–	–	–
10	$5,19_6$	$5,19_6$	$5,19_6$	$5,20_1$	$5,20_4$	–	–	–
20	–	$5,28_7$	$5,28_6$	$5,28_7$	$5,29_3$	$5,29_9$	$5,30_2$	$5,30_7$
27	–	$5,33_9$	$5,33_8$	$5,33_8$	$5,34_2$	$5,35_0$	$5,35_3$	$5,35_4$
33	–	$5,37_6$	$5,37_7$	$5,37_5$	$5,37_6$	$5,37_9$	–	–

L'intervalle de température au cours duquel se produit cette évolution est beaucoup plus étroit que celui qui a été décrit dans le cas des systèmes zircone-magnésie et zircone-oxyde ferrique [(1), (2)].

La cristallisation des coprécipités amorphes d'oxyde d'yttrium et d'oxyde d'erbium dans la zircone, de composition comprise entre 5 et 40 % en moles d'oxyde d'addition, donne naissance à une solution solide cubique.

On constate cependant que pour une composition donnée de la solution solide, ce paramètre ne varie pas lorsqu'on élève la température de traitement. En outre, et contrairement aux systèmes que nous avons étudiés jusqu'à maintenant, la phase cubique ne se transforme pas lorsqu'on la porte aux températures élevées : on voit donc que dans ces deux cas, la phase cubique stable se forme dès la cristallisation de la phase amorphe. On peut déduire de ces observations que l'oxyde d'yttrium et l'oxyde d'erbium abaissent considérablement la température de transformation zircone cubique → zircone quadratique : cette température qui est égale à 2 300° [(5) à (9)] dans le cas de la « zircone pure » est, en effet, abaissée jusqu'à moins de 450°C quand la zircone contient 5 % en moles d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde d'erbium. Cette observation est à rapprocher de celle que nous avons faite dans le cas de coprécipités qui contiennent entre 3 et 5 % en moles d'oxyde d'yttrium (10) : nous avons constaté, en effet, que ces précipités cristallisent en donnant naissance à de la zircone quadratique *stable* et que cette dernière ne se transforme pas par refroidissement jusqu'à la température ordinaire. On sait, par contre, que la zircone quadratique n'est généralement pas trempable; il apparaît ainsi que

l'oxyde d'yttrium abaisse notablement la température de la transformation monoclinique → quadratique de la zircone.

On constate en définitive, que l'évolution des solutions solides cubiques ne se produit que si ces phases sont métastables et se transforment par conséquent quand la température s'élève. Cette observation confirme l'hypothèse que nous avons formulée, suivant laquelle l'évolution des paramètres cristallographiques de la phase cubique est associée à sa transformation. Les variations comparables qu'a signalé Ubbelhode (3) dans le cas des transformations allotropiques réversibles d'ordre thermodynamique élevé, et la formation de cristaux hybrides qu'il a mise en évidence dans ce cas, nous conduit à admettre une analogie entre les phénomènes observés au cours des transformations réversibles et au cours des transformations irréversibles. La vérification expérimentale de cette conception se heurte cependant aux difficultés que l'on rencontre dans les déterminations structurales effectuées sur des échantillons pulvérulents. Des essais effectués par résonance paramagnétique électronique nous ont permis d'observer une évolution des spectres de solutions solides cubiques de zircone et de magnésie dopées au Cr^{3+}, parallèle à l'évolution des paramètres cristallographiques, mais il n'est pas possible jusqu'à présent de pousser plus loin les interprétations.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 495.
(2) S. Ferrier, M. Therasse et G. Montel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1043.
(3) A. R. Ubbelhode, *Proc. of the 4th Intern. Symp. on the reactivity of solids*, Amsterdam 1960, Elsevier Publishing Compagny, 1961, p. 249.
(4) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(5) A. Rouanet, *Thèse*, Montpellier, 1970.
(6) D. K. Smith et C. F. Cline, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 249.
(7) G. M. Wolten, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 418.
(8) R. F. Domagala et D. J. Mc Pherson, *J. Metal Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 238.
(9) R. Ruh et H. J. Garrett, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 1967, p. 257.
(10) C. Labat, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, 1973.

Institut National Polytechnique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physico-Chimie
des Solides et des Hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $TlVO_3$-$AgVO_3$. Note (*)

de MM. **Louis Mollet**, **Daniel Bodiot** et Mlle **Schéhérazade Dalichaouch**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide et l'analyse radiocristallographique du système $AgVO_3$-$TlVO_3$ mettent en évidence une phase intermédiaire à faible domaine d'existence (entre 50 et 54 moles $AgVO_3$ % à la température ambiante) et présentant deux formes polymorphiques.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du système $AgVO_3$-$TlVO_3$ est tracé (*fig.* 1) au moyen de l'analyse thermique différentielle en utilisant les courbes de deuxième échauffement (montée de température : 300°C/h) et de l'analyse radiocristallographique. Il présente de grandes analogies

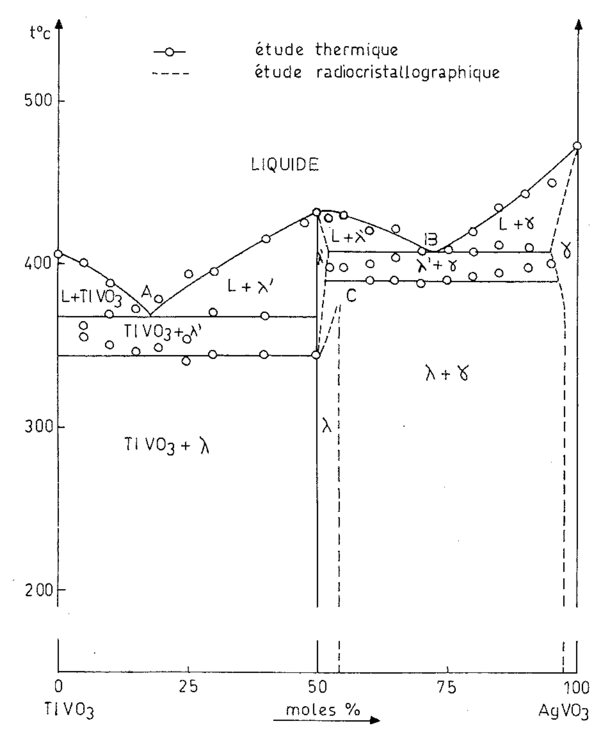


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système $TlVO_3$-$AgVO_3$.

avec le diagramme $AgVO_3$-$RbVO_3$ [1] ce qui n'est pas étonnant vue la quasi-identité des rayons ioniques Rb^+ et Tl^+.

Un composé nouveau est mis en évidence. Son domaine d'existence est un peu plus étroit que celui du composé correspondant dans le sys-

tème $AgVO_3$-$RbVO_3$. Comme lui, il existe sous deux formes cristallines notées λ et λ′.

La forme basse température existe de 50 à 54 moles $AgVO_3$ % et son domaine ne varie pas notablement avec la température jusqu'à 344°C. Son spectre X est donné au tableau I. A partir de 344°C et pour un rapport molaire $TlVO_3/AgVO_3 = 1$, la variété λ′ apparaît.

TABLEAU I

Spectre de diffraction X de $TlAgV_2O_6$

d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
5,242.........	f	3,150.........	tf	2,440.........	tf
5,139.........	tf	2,900.........	F	2,435.........	tf
4,860.........	f	2,846.........	F	2,378.........	f
4,227.........	f	2,774.........	f	2,333.........	f
3,820.........	f	2,749.........	f	2,313.........	tf
3,666.........	mf	2,642.........	f	2,305.........	tf
3,311.........	F	2,647.........	f	2,012.........	f
3,240.........	tf	2,558.........	tf	1,820.........	f
3,184.........	tf	2,492.........	tf	1,805.........	tf

La transformation $\lambda \rightleftharpoons \lambda'$ entraîne l'apparition d'un palier d'invariance à 344°C dans la zone riche en $TlVO_3$ et d'un autre palier d'invariance à 390°C dans la zone riche en $AgVO_3$.

Le domaine d'existence de la phase λ′ semble très étroit; l'analyse thermique est ici aléatoire. La phase λ′ est à fusion congruente; sa courbe de fusion présente un maximum à 432°C entre 50 et 52 moles $AgVO_3$ %, difficile à situer avec précision car le liquidus est très aplati dans cette zone. Il n'y a aucune raison thermodynamique pour que le maximum de fusion corresponde à la composition équimolaire. Entre 50 et 100 moles $AgVO_3$ %, il est difficile de différencier les accidents thermiques correspondant aux deux paliers à 390 et 408°C. Les températures sont trop rapprochées et l'on observe bien souvent qu'un seul massif au lieu de deux paliers théoriques présentant dans le meilleur des cas qu'un épaulement dont la température est difficilement mesurable.

Nous avons eu alors recours à la méthode de Kohlmuller et Badaud [2], qui consiste à utiliser le mélange eutectique B comme produit de référence. En le prenant en quantité convenable, on peut annuler l'effet thermique de l'accident à 408°C pour tout mélange compris entre 50 et 100 moles $AgVO_3$ %. L'accident à 390°C apparaît alors nettement. Ainsi, pour le mélange à 90 moles $AgVO_3$ %, l'analyse thermique effectuée avec l'alumine comme produit de référence donne la courbe représentée sur la figure 2 (*a*). Seuls sont clairement lisibles les accidents à 410°C (fusion). Un épaulement visible se trouve aux alentours de 400°C. En utilisant le mélange de compo-

sition B comme référence, l'accident à 410°C est annulé, et même légèrement inversé dans notre expérience car la quantité de B est un peu forte. L'accident dû à la transformation polymorphique apparaît nettement à 398°C [*fig.* 2 (*b*)]. Par contre, dans ce cas, on ne peut évidemment pas tracer les diagrammes de Tammann.

La forme λ' n'a pu être obtenue par trempe à la température ambiante. Son spectre X, obtenu à 400°C, la différencie bien de λ.

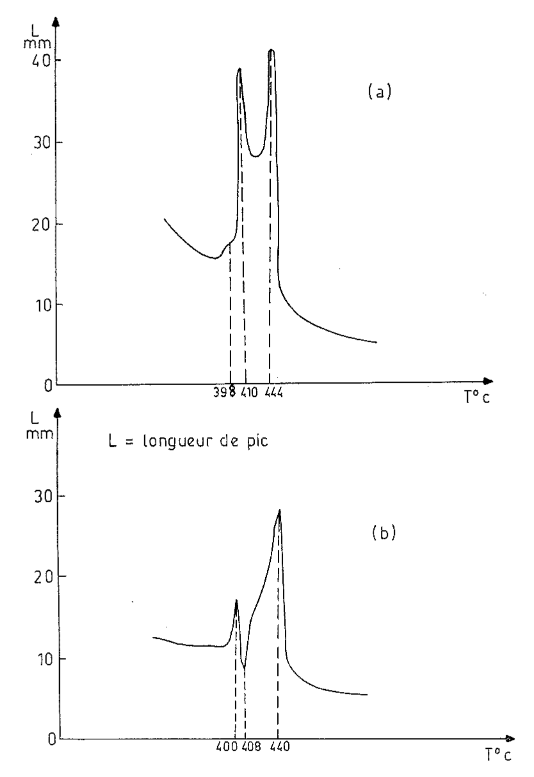


Fig. 2. — Courbes d'ATD du mélange $TlVO_3$-$AgVO_3$ = 0,10/0,90 à l'échauffement.

Courbe (*a*) avec comme référence l'alumine;
Courbe (*b*) avec comme référence le mélange eutectique B.

L'interprétation du diagramme dans la région comprise entre 50 et 54 moles $AgVO_3$ % n'a pu être faite que par analogie avec les résultats du système $AgVO_3$-$RbVO_3$ ([3]). La forme haute température γ de $AgVO_3$ est stabilisée à toute température par addition de faibles quantités de $TlVO_3$. Le domaine d'existence de cette forme est moins facile à préciser dans ce système car la possibilité de tracer le diagramme de Tammann du palier B ne permet pas d'en fixer la limite exacte.

Les principaux phénomènes invariants sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Nature de l'invariant	t (°C)	$AgVO_3$ (moles)	Équilibre
Fusion	405	0	$TlVO_3$ sol. ⇌ $TlVO_3$ liq.
Eutectique	368	16,50	$TlVO_3$ + λ' sol. ⇌ liq.
Transformation	344	50	λ sol. ⇌ λ' sol.
Fusion	432	50	λ' sol. ⇌ liq.
Eutectique	408	72	λ' sol. + γ sol. ⇌ liq.
Péritectique	390	–	λ sol. ⇌ λ' sol. + γ sol.
Fusion	474	100	$AgVO_3$ sol. ⇌ $AgVO_3$ liq.

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) S. DALICHAOUCH, R. BATHIE et D. BODIOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 275.
(2) R. KOHLMULLER et BADAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1969, p. 3434.
(3) R. BATHIE et D. BODIOT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1651.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger,
Algérie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement de quelques carbonates métalliques à l'égard du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote* (IV).

Note (*) de M. **Jean-Pierre Dumoulard** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure de nitrosyle transforme les carbonates d'argent, de plomb et de thallium (I) en chlorure et en nitrate avec production de monoxyde d'azote et de dioxyde de carbone. La formation intermédiaire d'oxyde d'azote (IV) a été prouvée par la spectrographie infrarouge.

Nous avons entrepris l'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les carbonates d'argent, de plomb et de thallium (I). Elle s'intègre dans une recherche plus générale du comportement du chlorure de nitrosyle à l'égard de sels métalliques [1]. L'un de nous [2] avait déjà constaté que le carbonate d'argent réagissait avec le chlorure de nitrosyle pour donner principalement du monoxyde d'azote, du dioxyde de carbone ainsi que du nitrate et du chlorure d'argent. Il se forme aussi de l'oxyde d'azote (IV). On avait donc, *a priori*, le choix entre différents schémas réactionnels suivant qu'on pensait considérer ou non comme prépondérante la formation du nitrite d'argent. Le schéma

(1) $$Ag_2CO_3 + 2\,NOCl \rightarrow 2\,AgCl + CO_2 + NO + NO_2$$

retint notre attention car il illustre bien le second type de réactions [1]. Il restait alors à indiquer la façon dont l'oxyde d'azote (IV) réagit sur le carbonate pour justifier le fait que les gaz obtenus sont toujours incolores, quand la masse de sel engagé est suffisante, et expliquer la présence de nitrite d'argent. Les deux schémas suivants furent retenus :

(2) $$Ag_2CO_3 + 3\,NO_2 \rightarrow 2\,AgNO_3 + NO + CO_2,$$

(3) $$Ag_2CO_3 + 2\,NO_2 \rightarrow AgNO_3 + AgNO_2 + CO_2.$$

En conséquence, la réaction globale du chlorure de nitrosyle sur le carbonate d'argent s'écrira soit (1) + (2) : schéma (4); soit (1) + (3) : schéma (5) :

(4) $$2\,Ag_2CO_3 + 3\,NOCl \rightarrow 3\,AgCl + AgNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO,$$

(5) $$3\,Ag_2CO_3 + 4\,NOCl \rightarrow 4\,AgCl + AgNO_2 + AgNO_3 + 3\,CO_2 + 2\,NO.$$

C'est avec cette double hypothèse que nous avons entrepris de faire réagir le chlorure de nitrosyle et l'oxyde d'azote (IV) sur le carbonate d'argent en faisant varier les proportions de réactifs. Nous avons remplacé ensuite le sel d'argent par $PbCO_3$ puis Tl_2CO_3 ce qui nous a permis de confirmer la réaction prépondérante établie pour Ag_2CO_3. Les carbonates ont été préparés selon [[3], [4], [5]].

ANALYSE DES GAZ. — Les gaz renferment toujours NO et CO_2, parfois N_2O_4 et même NOCl. Un volume connu de gaz est traité par KOH concentré et froid : NO_2 et NOCl sont ainsi déterminés d'après les résultats des dosages des chlorures, des nitrates et des nitrites. Le gaz restant, NO et CO_2, est chromatographié selon [6]. Nous avons vérifié en outre la formation passagère d'oxyde d'azote (IV) parmi les gaz de réaction renfermant encore NOCl. Nous avons prélevé des échantillons après 30 mn, puis 6 h. de réaction dans un tube qui renfermait NOCl et Ag_2CO_3 dans le rapport molaire de 1 et nous en avons fait les spectres d'absorption infrarouge. Ces derniers nous ont permis de conclure à la consommation rapide de NOCl et à la présence indubitable de NO_2, caractérisé par les bandes d'absorption à 755, 1260, 1700 et 1750 cm^{-1}, à côté de NO et CO_2. De plus, l'intensité de ces bandes a augmenté pendant l'intervalle séparant l'enregistrement des deux spectres, traduisant l'augmentation de la concentration de NO_2 dans les gaz au détriment de NOCl. Le peroxyde d'azote est ensuite consommé par l'excès de carbonate puisqu'au bout de deux jours, les gaz incolores ne renferment plus que NO et CO_2.

RÉSULTATS. — *a. Carbonate d'argent.* — Quand la masse du sel engagé est suffisante, la réaction est très rapide et le chlorure de nitrosyle ou l'oxyde d'azote (IV) est consommé en 1 h environ. Nous avons groupé dans le tableau récapitulatif nos résultats expérimentaux. On remarque que dans tous les cas le rapport CO_2/NO est voisin de l'unité, comme le montre le schéma (4). Ce type de réaction est prépondérant mais le faible pourcentage de nitrite dosé prouve qu'une petite quantité d'oxyde d'azote (IV) réagit selon le schéma (3). Toutefois, la réaction principale entre Ag_2CO_3 et NO_2 ne conduit pas à la formation de nitrite mais de nitrate d'argent avec production de NO et CO_2 en volumes égaux comme le montrent les deux essais effectués (tableau).

b. Carbonate de plomb. — Ce sel est un exemple intéressant car le nitrite de plomb est une substance particulièrement instable qui se décompose en oxyde de plomb et monoxyde d'azote ou s'oxyde rapidement en nitrate. Cette particularité rendant improbable le type de schéma (3), nous avons vérifié que la réaction unique entre le carbonate de plomb et NOCl est conforme à l'équation

$$4\,PbCO_3 + 6\,NOCl \rightarrow 3\,PbCl_2 + Pb\,(NO_3)_2 + 4\,CO_2 + 4\,NO,$$

alors qu'avec l'oxyde d'azote (IV) la réaction se fait suivant :

$$2\,PbCO_3 + 3\,N_2O_4 \rightarrow 2\,Pb\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 2\,CO_2.$$

En effet, quelles que soient les proportions, nous n'avons jamais décelé de nitrite dans les produits de la réaction aussi bien avec le chlorure de

TABLEAU

A NOCl (mg)	B sel (mg)	mol. B / mol. A	Analyse des gaz: CO_2 (%)	NO (%)	N_2O_4 (*) et NO_2	N_2 (%)	N dosé (%)	Analyse du solide: N dosé (%)	N nitrite (%)
Ag_2CO_3 :									
684	1 900	0,70	42,6	41,3	15,9	Traces	90,5	7,1	1,4
985	2 975	0,70	45,1	48,1	5,5	1,9	83,8	19,1	1,2
513	2 159	1	47,7	51,1	1	Traces	71,4	33,0	3,4
452	3 806	2	52,0	48,0	0	0	64,1	38,8	6,4
503	6 370	3	53,4	46,5	0	0	55,2	43,2	18,8
$PbCO_3$:									
1096	3 353	0,75	49,6	50,4	0	0	69,6	31,4	0
517	2 111	1	48,5	51,5	0	Traces	67,8	35,3	0
379	3 088	2	48,6	51,3	0	»	65,9	36,6	0
546	8 697	3,90	48,5	49,7	0	1,6	65,0	36,3	0
Tl_2CO_3 :									
697	2 195	0,44	23,0	54,3	12,2	0 (**)	95,2	2,3	–
663	2 374	0,50	24,1	61,0	14,7	0	93,6	1,4	–
583	2 754	0,66	28,5	60,4	10,5	0	89,8	2,0	–
436	6 033	1,95	34,3	63,5	0	2,5	79,5	21,8	–

A N_2O_4 (mg)	B sel (mg)	mol. B / mol. A	Analyse des gaz: CO_2 (%)	NO (%)	N_2O_4 (*) et NO_2	N_2 (%)	N dosé (%)	Analyse du solide: N dosé (%)	N nitrite (%)
Ag_2CO_3 :									
783	3 130	1,33	50,0	50,0	0	Traces	36,3	68,7	0
908	3 613	1,33	57,0	43,0	0	0	31,0	65,2	0
$PbCO_3$:									
763	2 965	1,34	47,6	52,4	0	0	37,6	59,0	0
705	5 644	2,70	48,4	48,1	0	3,1	35,6	65,2	0

(*) A la température des expériences, 80 % de l'oxyde d'azote (IV) sont sous forme de bis-dioxyde d'azote N_2O_4 et 20 % sous forme de dioxyde d'azote NO_2.

(**) 10,4 % des gaz sont constitués de NOCl n'ayant pas réagi.

nitrosyle qu'avec l'oxyde d'azote (IV) comme le montre l'ensemble des résultats.

c. Carbonate de thallium (I). — Avec les sels de thallium (I) il faut tenir compte d'une réaction ultérieure qui a lieu immédiatement entre TlCl et NOCl ([7]), conduisant à l'hexachlorothallate (III) de thallium (I). D'autre part, la faible réactivité de Tl_2CO_3 envers NOCl et NO_2 nécessite un temps de réaction très long. Les résultats montrent qu'ici encore le

chlorure de nitrosyle transforme le carbonate en nitrate avec production de NO et CO_2 conformément au schéma global suivant :

$$8\,Tl_2CO_3 + 18\,NOCl \rightarrow 3\,Tl_3[TlCl_6] + 4\,TlNO_3 + 14\,NO + 8\,CO_2.$$

Nous n'indiquons pas de résultats expérimentaux relatifs à la réaction N_2O_4-Tl_2CO_3 car cette dernière n'a pratiquement pas lieu à la température ordinaire.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) J. P. Dumoulard et R. Perrot, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1374.
(2) R. Perrot, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 277.
(3) R. Duval, C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1943, p. 517.
(4) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 3, p. 613.
(5) M. Rassa, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 755.
(6) Mme M. P. Petitjean et R. Perrot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 37.
(7) J. R. Partington et A. L. Whynes, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1952-1958.

Université de Besançon,
Laboratoire de Chimie générale,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de bromures d'arylmagnésium aux composés acétyléniques disubstitués, en présence de dichloro-bis (triphénylphosphine) nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Georges Duboudin** et **Bernard Jousseaume**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de bromures d'arylmagnésium aux acétyléniques disubstitués en présence de dichloro-bis (triphénylphosphine) nickel forme des organomagnésiens vinyliques difficilement accessibles par la voie usuelle, dont l'hydrolyse conduit à l'obtention stéréosélective ou stéréospécifique d'alcènes trisubstitués. La stéréospécificité de cette réaction dépend de la nature de l'alcyne de départ, de sa réactivité, et des conditions opératoires. La structure des composés formés est établie par spectrométrie de RMN et spectrométrie de masse.

Dans une récente publication [1], nous avons montré qu'en présence de dichloro-bis (triphénylphosphine) nickel, le bromure de méthylmagnésium en solution éthérée se fixe sur le diphénylacétylène suivant une réaction stéréospécifique de *cis* addition :

$$C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5 + CH_3MgBr$$

$$\xrightarrow[\text{reflux } Et_2O]{(PPh_3)_2NiCl_2} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ MgBr \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$$

Nous avons signalé que les magnésiens réducteurs se fixent également sur le diphénylacétylène suivant le même processus, mais avec un rendement plus faible; en effet, il intervient également une réduction de l'acétylénique par l'organomagnésien, qui, après hydrolyse, conduit aux *cis* et *trans* stilbènes.

Nous avons examiné le comportement des bromures d'arylmagnésium vis-à-vis de trois types de composés acétyléniques : $C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5$, $C_6H_5—C\equiv C—R$, $R—C\equiv C—R$ (R = alkyle).

$C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5$. — Au reflux de l'éther, le bromure de phénylmagnésium ne s'additionne pas au diphénylacétylène, mais, par contre, au reflux du benzène, la réaction est complète au bout de 50 h.

$$C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5 + C_6H_5MgBr$$

$$\xrightarrow[\text{reflux benzène}]{(PPh_3)_2NiCl_2} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ MgX \end{matrix} \begin{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \\ \xrightarrow{D_2O} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ D \end{matrix} \end{matrix} + C_6H_5—C_6H_5$$

La distillation permet de recueillir, à côté du diphényle, le triphényléthylène avec un rendement de 65 %. Le taux de deutériation, déterminé

par spectrométrie de masse, est voisin de 99 %. Afin d'étudier la stéréochimie de cette réaction, nous avons étudié l'action du magnésien du bromo-4 anisole :

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 + p\text{-}CH_3O-C_6H_4MgBr \xrightarrow[2:\ H_2O]{1:\ (PPh_3)_2NiCl_2,\ \text{reflux benzène}} (p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2 + (C_6H_5)(p\text{-}CH_3OC_6H_4)C=CHC_6H_5$$

L'étude en CPV analytique du produit d'addition ($É_{0,2}$ 150-155°) montre la présence de deux composés dans un rapport 1/3 que nous n'avons pu séparer par CPV préparative. Le spectre RMN de cette fraction présente deux signaux $O-CH_3$ d'inégales intensités ($\delta = 3,73.10^{-6}$ et $3.75.10^{-6}$) correspondant vraisemblablement à un mélange des deux alcènes *cis* et *trans*.

$C_6H_5-C\equiv C-R$. — En ce qui concerne les acétyléniques arylaliphatiques $C_6H_5-C\equiv C-R$, il y a lieu de distinguer deux types de composés :

— les composés sur lesquels l'addition s'effectue au reflux de l'éther. On observe une addition stéréospécifique et régiospécifique, complète après chauffage à reflux pendant 48 h.

$$C_6H_5-C\equiv C-R + C_6H_5MgBr \xrightarrow[\text{reflux éther}]{(PPh_3)_2NiCl_2} (C_6H_5)(BrMg)C=C(R)(C_6H_5)$$

$$\xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(H)C=C(R)(C_6H_5) \qquad \xrightarrow{D_2O} (C_6H_5)(D)C=C(R)(C_6H_5) \qquad + C_6H_5-C_6H_5$$

Le taux de deutériation déterminé par RMN est voisin de 98 %.

— les composés sur lesquels l'addition n'a pas lieu dans l'éther, mais s'effectue au reflux du benzène, la réaction est encore régiospécifique mais non stéréospécifique :

$$C_6H_5-C\equiv C-R + C_6H_5MgBr \xrightarrow[\text{reflux benzène 72 h}]{(PPh_3)_2NiCl_2} \begin{cases} (C_6H_5)(BrMg)C=C(R)(C_6H_5) \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(H)C=C(R)(C_6H_5)\ (E) \\ + (C_6H_5)(BrMg)C=C(C_6H_5)(R) \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(H)C=C(C_6H_5)(R)\ (Z) \end{cases} + C_6H_5-C_6H_5$$

Par CPV analytique (colonnes « Apiezon L » à 10 % sur « Chromosorb W »), nous avons déterminé les pourcentages d'isomères formés, le temps de rétention de l'isomère (E) étant inférieur à celui de l'isomère (Z) :

$R = i\text{-}C_3H_7$: 18 % isomère (Z), 82 % isomère (E);

$R = t\text{-}C_4H_9$: 5 % isomère (Z), 95 % isomère (E).

Tous ces composés ont été isolés par distillation avec des rendements de l'ordre de 50 %, purifiés par CPV préparative et caractérisés par RMN (tableau I) :

TABLEAU I

Données RMN des α-alkylstilbènes en unités δ.10⁻⁶, solvant CCl_4, référence TMS à 60 Mc

α-alkylstilbènes : $(C_6H_5)(H)C{=}C(C_6H_5)(R)$

	R = CH_3		R = C_2H_5		R = *i*-C_3H_7		R = *t*-C_4H_9	
δ H–C=C		6,42 ([a])		6,40 ([a])		6,36 ([b])		6,51
δ	–$\underline{CH_3}$	2,13	–$\underline{CH_2}$–CH_3	2,52	–$\underline{CH}(CH_3)_2$	2,73	–$C(CH_3)_3$	1,20
δ	C_6H_5	6,96 / 7,12	C_6H_5	6,95 / 7,18	C_6H_5	6,91 / 7,20	C_6H_5	6,89 / 7,22

α-alkylstilbènes : $(C_6H_5)(H)C{=}C(R)(C_6H_5)$

	R = CH_3		R = C_2H_5		R = *i*-C_3H_7		R = *t*-C_4H_9	
δ H–C=C		6,78		6,66		6,28		6,42
δ	–CH_3	2,23	–$\underline{CH_2}$–CH_3	2,72	–$\underline{CH}(CH_3)_2$	3,60	–$C(CH_3)_3$	1,00
δ	C_6H_5	7,26	C_6H_5	7,26	C_6H_5	7,20	C_6H_5	7,22

([a]) Composé obtenu par action du magnésien correspondant sur le diphénylacétylène ([1]).
([b]) Composé également obtenu par action de *i*-C_3H_7MgCl sur le diphénylacétylène.

R—C≡C—R. — Les réactions d'addition observées ([1]) avec les alcynes aliphatiques ont été généralisées :

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + \Sigma{-}C_6H_4MgBr \xrightarrow[\text{reflux éther 100 h}]{(PPh_3)_2NiCl_2} \left\{ \begin{array}{l} (R)(\Sigma\,C_6H_4)C{=}C(R)(MgBr) \xrightarrow{H_2O} (R)(\Sigma\,C_6H_4)C{=}C(R)(H)\ \text{(E)} \\ +\ (R)(\Sigma\,C_6H_4)C{=}C(MgBr)(R) \xrightarrow{H_2O} (R)(\Sigma\,C_6H_4)C{=}C(H)(R)\ \text{(Z)} \end{array} \right. + (\Sigma{-}C_6H_4)_2$$

Dans le tableau II sont donnés les rendements en produits distillés et les pourcentages d'isomères obtenus. Les composés sont caractérisés

TABLEAU II

Alcènes obtenus par action des bromures d'arylmagnésium sur les acétyléniques aliphatiques

R	Σ = H	*p*-CH_3	*p*-OCH_3
C_2H_5	Rdt 30 %	Rdt 33 %	Rdt 17 %
	90 % (E)	100 % (E)	100 % (E)
	10 % (Z)	–	–
n-C_3H_7	Rdt 31 %	Rdt 38 %	–
	100 % (E)	100 % (E)	–

par leurs spectres RMN (isomère (E) : δ >C=C<H vers $5{,}6.10^{-6}$, triplet; isomère (Z) : δ >C=C<H vers $5{,}4.10^{-6}$, multiplet, J (H, CH_2-*gem.*) = 7,5 Hz J (H, CH_2-*cis*) = 1,2 Hz).

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) J. G. Duboudin et B. Jousseaume, *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, p. C 1.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la surface active d'une zéolithe* 13 X *par R. P. E. et absorption diélectrique.* Note (*) de MM. **Pierre Tabourier** et **Christian Druon**, présentée par M. Pierre Grivet.

On étudie par R. P. E. et absorption diélectrique, l'évolution des états de surface d'une zéolithe 13 X en fonction de sa température d'activation. La méthode expérimentale développée permet d'effectuer ces deux types de mesure sur un même échantillon. On met ainsi en évidence une corrélation entre les résultats R. P. E. et diélectriques obtenus.

La R. P. E. et la méthode d'absorption diélectrique (notée M. A. D.) font appel à des propriétés différentes (magnétiques et électriques) de la surface étudiée. Une bibliographie sur le sujet indique que les études par R. P. E. et M. A. D. sur les zéolithes ont été faites de manière séparée et pour la plupart sur des échantillons différents. En général, les échantillons préparés en vue de mesures R. P. E. ne conviennent pas pour les mesures diélectriques. Même dans le cas contraire, les auteurs jusqu'à présent, n'ont pas exploité la M. A. D. dont la mise en œuvre présente des difficultés.

Les études antérieures sur les zéolithes ([1]), faites par M. A. D. au laboratoire ont permis d'une part, de mettre au point une technique de préparation des échantillons et d'autre part de caractériser les différents domaines d'absorption qui apparaissent sur les spectres diélectriques donnant la permittivité ε'' en fonction de la fréquence. On a pu attribuer l'existence de ces domaines à différents mécanismes de polarisation : en particulier, les caractéristiques du domaine II qui nous intéresse ici, sont liées à la relaxation des cations en interaction avec l'environnement.

La technique particulière utilisée consiste à enrober la zéolithe traitée dans une huile au silicone ne possédant pas de pertes diélectriques dans la gamme de fréquences de mesure. Les études faites ([2]) ont montré que l'huile est inerte du point de vue chimique, qu'elle ne pénètre pas dans les cavités de la zéolithe et évite les échanges avec l'air, et assure de plus une bonne reproductibilité du tassement dans la cellule de mesure. Ce procédé a permis d'étudier par M. A. D. diverses zéolithes A et X ayant adsorbé différents types de molécules (eau, NH_3, etc.). Mais aucun de ces échantillons ne se prête aux mesures en R. P. E.

Nous montrons ici, à propos de l'étude de certaines propriétés superficielles d'une zéolithe 13 X en fonction de sa température de dessiccation (notée T. D.) qu'il est possible dans les conditions précisées ci-dessous, de faire des mesures en R. P. E. et M. A. D. sur un même échantillon et

d'établir une corrélation entre les résultats expérimentaux. La zéolithe 13 X ne présente pas spontanément de signal R. P. E. Il est donc nécessaire de faire apparaître indirectement un paramagnétisme caractéristique de l'état de la surface. Dans ce but, nous avons choisi de créer des complexes de transfert de charges (C. T. C.) par adsorption de molécules de tétracyanoéthylène (TCNE) [(3), (4)]. Cette solution permet de satisfaire à la fois les exigences de la R. P. E. et de la M. A. D. De ce fait, un échantillon donné servant à des mesures R. P. E. peut, après simple enrobage

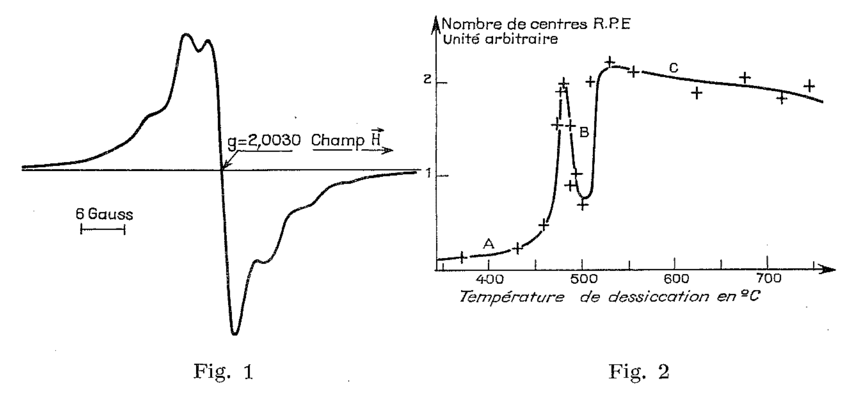


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectre R. P. E. du TCNE adsorbé sur une zéolithe 13 X.

Fig. 2. — Évolution du nombre de centres paramagnétiques.

dans l'huile au silicone, être utilisé directement pour des mesures diélectriques. La zéolithe est utilisée sous forme de granules de diamètre compris entre 0,2 et 0,5 mm. Le processus de préparation d'un échantillon type est le suivant : dessiccation dans la gamme 100-700°C pendant 8 h sous courant d'azote sec, puis transfert dans un dispositif de réaction (5). Ce dernier permet de dégazer la zéolithe et de mettre en présence sous un vide de 10^{-4} Torr, 1 g de zéolithe avec une solution benzène-TCNE (150 mg de TCNE dans 10 cm^3 C_6H_6). Ce dispositif est adapté pour suivre, *in situ*, le signal R. P. E. qui se développe avec la réaction. Pour faire ensuite les mesures diélectriques il suffit d'éliminer l'excès de solution de TCNE et d'enrober le produit dans l'huile avant de le placer dans la cellule de mesure. Nous indiquons successivement les résultats ainsi obtenus en R. P. E. et M. A. D. avec la température de dessiccation (T. D.) comme seul paramètre variable.

La dérivée du signal d'absorption R. P. E. obtenu dans les meilleures conditions de résolution, avec le TCNE est donnée sur la figure 1. La dissymétrie de la raie résulte probablement d'une anisotropie du facteur *g*. L'aire sous la courbe d'absorption, liée au nombre de centres paramagnétiques créés, varie avec la T. D. La figure 2 montre les variations relatives correspondantes du nombre de centres formés. Les mesures sont

faites à + 25°C. La courbe présente trois régions distinctes. En particulier, dans la région B comprise entre les T. D. : 450 et 530°C le paramagnétisme varie fortement.

Nous avons relevé ensuite à + 25°C les spectres diélectriques des échantillons (zéolithe + TCNE) correspondants à différentes T. D. dans les zones A et C, et mesurés au préalable en R. P. E. La région B pour laquelle les conditions de dessiccation semblent plus critiques, est encore à l'étude. La première corrélation R. P. E.-M. A. D. porte donc sur les zones A

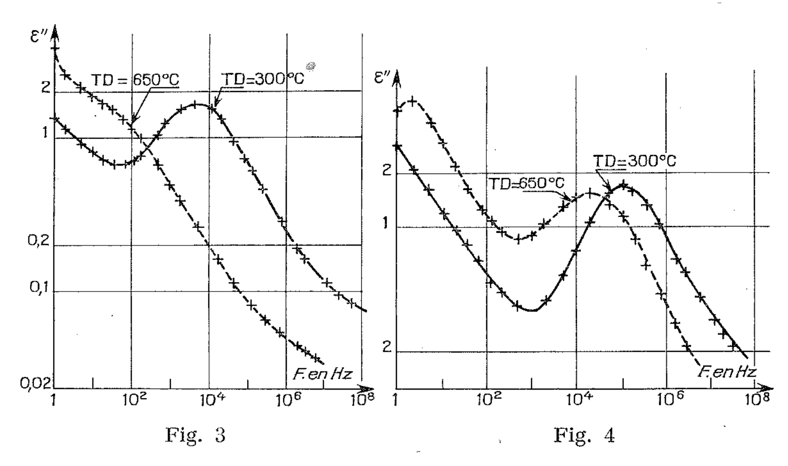


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Adsorbat benzène + TCNE.

Fig. 4. — Spectres des échantillons « témoins ».

et C. On constate que tous les spectres diélectriques relatifs à la zone A sont très voisins de celui relevé pour l'échantillon desséché à 300°C représenté sur la figure 3 (fréquence critique du domaine II : $F_A = 5$ kHz). De même le spectre de l'échantillon desséché à 650°C (*fig.* 3) est caractéristique des spectres de la zone C. Pour ces derniers échantillons de « type C », l'adsorbat (TCNE) a pour effet de rejeter le domaine II en très basse fréquence (fréquence critique $F_C = 20$ Hz). Il se trouve alors partiellement masqué par des mécanismes de polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner au niveau des granules et des polycristaux de l'échantillon.

Ces résultats montrent que l'analyse de la fréquence critique du domaine II des spectres diélectriques permet de différencier les échantillons du « type A et C » ayant adsorbé du TCNE aussi nettement par la M. A. D. que par R. P. E.

Nous avons fait, par ailleurs, l'étude diélectrique pour divers échantillons témoins (c'est-à-dire n'ayant pas adsorbé de TCNE) desséchés à des T. D. situées dans les zones A et C. Lorsque la T. D. augmente, on observe un glissement continu de la fréquence critique du domaine II

qui peut s'expliquer par une diminution de la mobilité des cations consécutive au départ progressif des différentes sortes d'eau de la zéolithe ([1]). On indique sur la figure 4 les spectres correspondant aux T. D. 300°C (zone A) et 650° (zone C). On note que la fréquence critique du domaine II varie très peu ($F'_A = 100$ kHz; $F'_C = 20$ kHz) contrairement au cas où il y a adsorption de T. C. N. E. Le tableau (*fig.* 5) résume ces résultats. On a vérifié d'autre part que la présence des molécules du solvant (benzène) adsorbées sur la zéolithe ne modifie pas les conclusions précédentes.

	Zone A 300°C	Zone C 650°C	Rapport des fréquences critiques
Zéolithe + TCNE	$F_A = 5$ kHz	$F_C = 20$ Hz	$\frac{F_A}{F_C} = 250$
Zéolithe "témoin"	$F'_A = 100$ kHz	$F'_C = 20$ kHz	$\frac{F'_A}{F'_C} = 5$

Fig. 5. — Tableau des fréquences critiques du domaine II pour les régions A et C.

Puisque les caractéristiques diélectriques des échantillons témoins de « type A et C » sont très voisines, on peut attribuer la forte variation entre les caractéristiques des échantillons de « type A et C » ayant adsorbé du TCNE, à la différence de comportement des molécules de TCNE en fonction de la T. D. de la surface. Ces résultats sont confirmés par les mesures R. P. E. (*fig.* 2). Dans la zone A les C. T. C. paramagnétiques sont peu nombreux et l'adsorbat (*fig.* 3) affecte peu le mouvement des cations. Au contraire, dans la zone C, les C. T. C. sont très nombreux. Leur existence perturbe fortement la relaxation diélectrique et le décalage de la fréquence critique du domaine II résulte de cette modification profonde de l'interaction surface adsorbat.

(*) Séance du 19 mars 1973.

([1]) A. Chapoton, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Lille, 1966.
([2]) G. Ravalitera, *D. E. A. Electronique*, Lille, 1969.
([3]) Y. Kodratoff, *Thèse*, Lyon, 1967.
([4]) B. D. Flockhart, L. Mc Loughlin et R. C. Pink, *J. Catalysis*, 25, 1972, p. 305.
([5]) P. Tabourier, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Lille, 1972.

Laboratoire
de Spectrométrie des Solides,
Bât. P 3,
Université des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Observation d'états transitoires de l'activité catalytique du nickel dans l'hydrogénation de l'éthylène.* Note (*) de M. **Pierre Pareja**, Mme **Annie Amariglio** et M. **Henri Amariglio**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Parmi les réactions catalysées par des métaux et mettant en jeu des molécules simples, l'hydrogénation de l'éthylène est une de celles qui ont été le plus étudiées et depuis fort longtemps. La compréhension de son mécanisme est néanmoins loin d'être acquise tant les faits à interpréter eux-mêmes semblent dépendre des conditions opératoires particulières de chaque auteur, comme, entre autres facteurs, le type de catalyseurs choisi et la façon de mettre la réaction en œuvre. Dans le cas du nickel, Laidler (1), en particulier, a noté que le déroulement de la réaction dépend même de l'ordre d'introduction des réactifs. Un comportement aussi étonnant *a priori* ne peut guère être conçu que s'exerçant de façon transitoire et cédant en définitive la place à un fonctionnement stationnaire du catalyseur, lui-même indépendant de l'ordre d'introduction. Or, les réacteurs statiques souvent utilisés, et notamment par Laidler, paraissent inadaptés à la mise en évidence d'états transitoires puisque la totalité de la charge initiale du réacteur peut s'épuiser avant même que l'état stationnaire ne s'établisse. On mesure, dans une semblable hypothèse, combien les résultats cinétiques se prêteraient mal à un quelconque essai d'analyse.

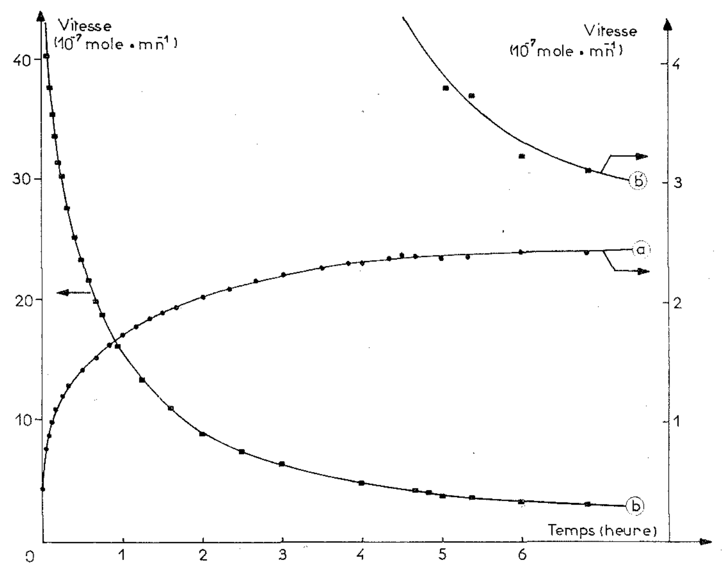
Le présent travail a été entrepris dans le but de fixer les conditions de la mesure d'une vitesse de réaction susceptible d'exploitation et porte sur l'étude systématique du fonctionnement transitoire du catalyseur.

Nous avons mis en œuvre une méthode utilisant un réacteur dynamique que nous nous sommes efforcés de rendre le plus différentiel possible grâce à une analyse très sensible de l'éthane produit (chromatographe « Intersmat » IGC 15, détection par ionisation de flamme, colonne de tamis moléculaire 13 X). Dans tous les essais décrits ici, la teneur en éthylène dans le gaz réactionnel est voisine de 5 % et obtenue par mélange de deux courants d'hydrogène et d'éthylène. Une vanne de commutation montée en amont du réacteur permet de l'alimenter soit avec le mélange réactionnel, soit avec un gaz quelconque.

La première observation est celle de l'existence effective d'états transitoires dont le sens de variation et la durée sont fonction de la nature du gaz qui a servi à « prétraiter » le catalyseur. Tous les essais résumés ici sont relatifs à la température de 300°C et à un ruban de nickel (marque « MCR », pureté 99,99 %) dont la surface géométrique est voisine de 15 cm^2.

1° Lorsqu'on procède à la réduction de la surface du métal dans le mélange réactionnel, son activité, une fois la température stabilisée, décroît progressivement et n'atteint une valeur stationnaire qu'après 1 ou 2 jours de fonctionnement.

2° Lorsque cette réduction est faite par l'hydrogène seul, le sens de l'évolution transitoire après admission du mélange réactionnel est fonction



Variation de l'activité au cours du temps.
Mélange : 5 % C_2H_4 dans H_2, 298°C; débit : 172 ml/mn.
Catalyseur : 15 cm² de ruban de nickel :
(*a*) après traitement par H_2; (*b*) après traitement par He.

de la durée de la réduction. Si elle ne dure que quelques heures elle est de même sens que la précédente. Si, par contre, le traitement par l'hydrogène est plus long (15 à 20 h au moins), soit après remise à l'air du catalyseur, soit après son fonctionnement en régime stationnaire, l'activité initiale est plus faible et croît lentement avant de se stabiliser à une valeur très voisine de l'activité stationnaire précédemment obtenue (*courbe a*).

3° Certains auteurs ([2]) ayant fait état d'observations relatives à l'auto-hydrogénation de l'éthylène avec dépôt sur la surface de résidus hydrocarbonés, nous avons voulu en mesurer l'incidence dans nos conditions opératoires. Dans ce but, nous avons traité le catalyseur par un mélange d'hélium et d'éthylène à 5 % d'éthylène. Il nous a été impossible de déceler une augmentation de la teneur en éthane ($0{,}5.10^{-6}$) qui constitue le fond et provient de la trace d'éthane contenue dans l'éthylène. Par contre, ce traitement préalable nous a permis d'observer, lorsqu'on remplace ce

mélange par le mélange réactionnel, un état transitoire identique à celui décrit en 1°, c'est-à-dire une décroissance progressive de l'activité catalytique.

4° Enfin, l'état transitoire qui succède à un prétraitement par l'hélium seul, soit après fonctionnement du catalyseur en régime stationnaire, soit après une réduction prolongée par l'hydrogène, est de même sens que celui décrit en 1° et 3°. Que ce traitement consiste en un balayage de plusieurs heures par l'hélium ou que le catalyseur soit enfermé après une purge de courte durée dans une atmosphère de ce gaz, l'activité initiale est considérable (de 10 à 100 fois l'activité stationnaire) (courbe *b*).

La caractéristique commune est que, quels que soient le traitement préalable et donc le sens de variation de l'activité, on retrouve toujours au bout d'un temps plus ou moins long le même état d'activité stationnaire (courbes *a* et *b'*).

Examinons en premier lieu l'hypothèse d'un empoisonnement, souvent invoquée pour rendre compte d'une décroissance d'activité au cours du temps. Si cet empoisonnement est dû à un réactif ou à une impureté d'un réactif, c'est l'hydrogène qui en est la cause — et non l'éthylène — puisque seul il est capable d'abaisser transitoirement l'activité catalytique. D'autre part, le déroulement de la réaction ne contribue pas à empoisonner la surface mais au contraire est susceptible de la « nettoyer » après traitement par l'hydrogène. Ceci impose que la fixation du poison soit réversible et qu'il puisse être éliminé non seulement par l'éthylène ou l'éthane au cours de la réaction mais de façon apparemment plus efficace encore par une atmosphère d'hélium. Devant la difficulté d'imaginer un poison obéissant à la fois à toutes ces conditions nous sommes amenés à rechercher une autre origine aux états transitoires observés.

Une possibilité consisterait en une modification de la composition superficielle. Nous avons récemment [3] avancé cette hypothèse de la constitution à la surface d'une réserve en l'un des réactifs, soit au cours du prétraitement, soit lors de l'admission du mélange réactionnel si l'adsorption de l'un de ses constituants est favorisée cinétiquement et défavorisée thermodynamiquement. Dans ce cas, les quantités de produits mises en jeu en excès ou en défaut par rapport à celles qui l'auraient été si l'état stationnaire s'était instantanément établi, sont limitées supérieurement à la valeur correspondant à une monocouche de réactif adsorbé. Il s'en faut ici de plusieurs ordres de grandeur pour que cette condition soit remplie et cette seconde éventualité doit être aussi écartée.

Nous préférons, pour expliquer les observations expérimentales décrites ici, nous éloigner des considérations habituelles qui ne font intervenir la surface que comme un réservoir de sites par ailleurs immobiles et stables. Aussi proposons-nous d'interpréter ces phénomènes en faisant entrer en ligne de compte l'aptitude de la surface à se modifier en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse qui est à son contact. Plusieurs travaux

ont en effet montré que la structure superficielle des métaux est susceptible de réorganisation tant au cours du déroulement sur leur surface d'une réaction catalysée ([4]) que lors de l'adsorption de certaines espèces gazeuses [([5]), ([6])].

En conclusion, le présent travail démontre l'inadaptation du réacteur fermé à l'étude de catalyseurs susceptibles de variations d'activité au cours du temps et fait la preuve que l'ordre d'introduction des réactifs ne peut avoir qu'une influence temporaire et que la vitesse de la réaction en est indépendante si on la mesure en régime véritablement stationnaire de fonctionnement du catalyseur. Notons que ce n'est d'ailleurs que si cette dernière condition est satisfaite que la vitesse mesurée peut se prêter à l'établissement d'une loi de vitesse. D'autre part, l'analyse de l'ensemble de ces états transitoires nous conduit à les attribuer à des variations de la nature même du catalyseur par le biais d'une modification de la structure superficielle. Une publication prochaine apportera des précisions sur la cause de cette modification.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) K. J. LAIDLER et R. E. TOWNSHEND, *Trans Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1590.
(2) O. BEECK, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 1950, p. 118.
(3) A. AMARIGLIO et P. PAREJA, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(4) A. T. GWATHMEY et coll. *Actes du* 2e *Congrès international de Catalyse*, Paris, 1, 1960, p. 2005; Ed. Technip (1967).
(5) J. BENARD *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 203.
(6) J. W. MAY, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 21, 1970, p. 151, (article de synthèse).

Université de Nancy I,
Laboratoires de Catalyse
et Cinétique hétérogènes,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement polarographique du peroxyde d'hydrogène en présence de certains cations.* Note (*) de M. **Bernard Bregeon**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur la base d'une théorie établie pour rendre compte du comportement polarographique anormal de H_2O_2 en présence de cations Mg^{2+}, nous avons montré que d'autres cations, présentant certaines analogies de propriétés avec Mg^{2+}, perturbaient d'une façon identique ou parfois plus complexe, le processus de réduction de H_2O_2.

La scission de la vague de réduction de H_2O_2 en présence du cation Mg^{2+} a, d'après l'interprétation que nous avons proposée [(1), (2)], son origine dans l'insolubilité de certains composés qui inhibent le courant de réduction. Cette interprétation fait essentiellement appel à des considérations de pH à l'interface mercure-solution ainsi qu'aux propriétés chimiques des constituants dissous (Mg^{2+}, OH^-) et (Mg^{2+}, OH^-, H_2O_2). Du fait de la réduction de H_2O_2 le pH interfacial peut prendre une valeur élevée et l'effet inhibiteur a été attribué à la formation d'un composé peroxydé du magnésium, selon un mécanisme qui peut être résumé par l'ensemble des réactions

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2\,OH^-,$$
$$Mg^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow,$$
$$H_2O_2 + OH^- \rightleftarrows HO_2^- + H_2O,$$
$$Mg(OH)_2\downarrow + HO_2^- \rightleftarrows Mg\,OHOOH\downarrow + OH^- \quad \text{(inhibition)}.$$

D'après cette théorie, il en résulterait que d'autres cations, ayant des analogies avec Mg^{2+} (par exemple quant à l'insolubilité de l'hydroxyde) pourraient aussi perturber le processus de réduction de H_2O_2. Réciproquement, l'observation effective d'un tel comportement serait alors un recoupement de la théorie proposée. Sur les bases :

— de la faible solubilité de leur hydroxyde (ce qui permet d'escompter une faible solubilité du peroxyde également);

— d'un potentiel de réduction suffisamment cathodique pour que la réduction de H_2O_2 précède, au moins en partie, la réduction du cation, nous avons sélectionné et étudié l'action, dans de larges domaines de concentrations, des cations Be^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Th^{4+}.

Nous avons constaté que la plus grande partie des cations ainsi sélectionnés perturbaient le processus de réduction de H_2O_2. Parmi ceux-ci seuls Pb^{2+} [(3), (4)] Mn^{2+} (5) et La^{3+} [(6), (7)] étaient déjà connus pour être actifs bien que leur action ait été, comme nous l'avons montré, décrite et interprétée d'une façon très incomplète. Par contre, les résultats obtenus avec les autres cations sont entièrement nouveaux. Les résultats négatifs signalés par les auteurs qui avaient réalisé de tels essais [(3), (5)], s'expliquent

à la fois par le choix semble-t-il arbitraire du cation et le domaine restreint de concentrations dans lequel la formation des peroxydes peut se produire.

L'analyse détaillée des résultats expérimentaux montre que les effets produits par ces cations peuvent se diviser en plusieurs catégories :

— action semblable à celle de Mg^{2+} (dédoublement de la vague de réduction si certaines conditions de concentrations sont remplies, le courant de la première vague ainsi que l'indique l'allure des courbes chrono-ampérométriques, étant inhibé) ou résultats nouveaux (comme par exemple l'intensité limite atteinte par la première vague dans le cas de Th^{4+}) qui s'interprètent très bien en prenant en considération l'hypothèse de la formation de peroxydes au cours du processus de réduction;

— apparition de pics de courant dans la région des potentiels anodiques ou cathodiques;

— allure inhabituelle de la vague principale qui présente, dans certains cas, un front vertical.

Pour chaque cation nous avons résumé, dans le tableau ci-joint, l'ensemble des effets produits; ceux-ci ne sont observables que dans certains domaines de concentrations qui sont répertoriés dans la référence [8].

TABLEAU

Cation	Action semblable à Mg^{2+}	Pic de courant — région anodique	Pic de courant — région cathodique	Vague à front vertical
Mn^{2+}	×			
Zn^{2+}	×			×
Be^{2+}				×
Al^{3+}	×			×
Co^{2+}	×			×
Ni^{2+}	×			×
Sc^{3+}	×		×	×
Y^{3+}	×		×	×
Ce^{3+}	×		×	×
Bi^{3+}		×		
Cr^{3+}	×	×		
Th^{4+}	×	×	×	×
La^{3+}	×	×		×

Nous avons relié l'apparition des pics de courant, qui ne sont observés qu'avec des cations à charge élevée, à la présence d'ions polynucléaires formés en milieu alcalin au voisinage de la goutte de mercure. Ceux-ci pourraient donner des peroxy-composés solubles et réductibles, analogues à ceux du molybdène du tungstène et du vanadium [9], ou catalyser la réaction de dismutation de H_2O_2.

L'apparition des vagues à fronts verticaux a été attribuée à un mécanisme de réduction autocatalytique. Les espèces qui catalysent la réaction se

formeraient à partir des cations actifs et des ions OH^- produits par la réduction de H_2O_2. Nous avons mis en évidence l'influence du pH et des concentrations relatives en cation et en H_2O_2 sur cet effet autocatalytique. L'expression mathématique de la courbe chronoampérométrique, dans l'hypothèse d'un tel mécanisme autocatalytique est analytiquement semblable à celle d'une partie des courbes expérimentales (à allure sigmoïde), enregistrées au potentiel du front vertical [7].

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) B. Bregeon et M.-L. Bernard, *J. Chim. Phys.*, 4, 1970, p. 715.
(2) B. Bregeon, J.-L. Carreau et M.-L. Bernard, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1970, p. 2843.
(3) F. Strnad, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, Engd Edn, 11, 1939, p. 391.
(4) A. Arevalo et A. Bazo, *Polarography*, Ed. Mac Millan, 1964, I, p. 457.
(5) G. A. Murdock et P. Van Rysselberghe, *C. R.* 6e *Réunion C.I.T.C.E.*, 1954, p. 543; Butherworths, London, 1955.
(6) M. T. Henne et J. W. Collat, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 359.
(7) B. Bregeon, J.-L. Carreau et M.-L. Bernard, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1971, p. 1733.
(8) B. Bregeon, *Thèse*, Université de Poitiers, 1972.
(9) I. M. Kolthoff et E. P. Parry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5315.

Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique du groupe de Recherches de Chimie physique de la combustion,
E. R. A. n° 160 au C. N. R. S.,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Variations expérimentales en fonction du pH du potentiel de repos de l'électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses alcalines.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures du potentiel de repos de l'électrode de magnésium dans des solutions aqueuses dont le pH est compris entre 7 et 14 ont été effectuées et conduisent à considérer comme probables, des équilibres mettant en jeu le dihydrure de magnésium.

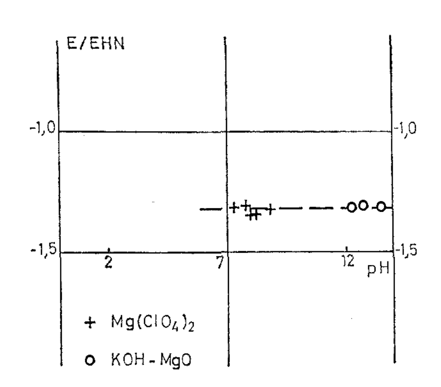
Dans le but de réaliser une confrontation entre le diagramme théorique potentiel pH du système magnésium-eau tel qu'il peut être établi actuellement en prenant en considération les hydrures de magnésium et les ions hydrures [([1]), ([2])], nous avons entrepris des mesures systématiques du potentiel de repos d'une électrode de magnésium pur (moins de 0,1 % d'impureté), au contact de solutions aqueuses et en présence d'une atmosphère d'argon dans laquelle la pression partielle d'oxygène est inférieure à 10.10^{-6}.

Dans une première phase ([3]), nous avons en effet mis en évidence l'influence considérable de la présence de l'oxygène sur la valeur du potentiel de repos de l'électrode, influence qui peut se traduire par une modification du potentiel atteignant 800 mV dans certains cas. Pour supprimer cette perturbation, et dans l'impossibilité technique d'éliminer totalement l'oxygène, nous avons donc opéré dans des conditions expérimentales pour lesquelles il semble possible de considérer que la valeur des potentiels mesurés ne sera pas sensiblement différente de la valeur en absence d'oxygène, c'est-à-dire avec des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} atm.

Le facteur dont nous essayerons ici de préciser l'influence est le pH de la solution aqueuse. Nous nous limitons, dans un premier temps, à des solutions présentant un caractère alcalin. En effet, en présence de solutions acides, il se produit une réaction de dissolution avec dégagement spontané abondant d'hydrogène gazeux, ce qui apporte des perturbations importantes. Dans ce cas, il faudrait en particulier tenir compte des réactions électrochimiques possibles de l'hydrogène, avec l'apparition d'un potentiel mixte, et de la probabilité d'avoir une électrode dont la surface n'est pas uniforme, ce qui conduirait à des réactions pouvant être différentes sur des sites différents de la surface, compte tenu de la présence ou non d'hydrogène adsorbé sur ces sites différents.

Nos expériences ont été réalisées avec des solutions variées mais principalement avec des solutions de perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)_2$ à différentes concentrations ayant des pH compris entre 7 et 9, et des

solutions de potasse KOH, saturées par de l'oxyde de magnésium MgO, ayant des pH compris entre 12 et 14. Certains résultats partiels ont été publiés antérieurement [([3]), ([4]), ([5])]. Les mesures du potentiel ont été effectuées soit avec un électromètre « Keithley » modèle 602, soit avec un multimesureur « Lemouzy ». L'établissement d'équilibres stables est très lent et exige des durées pouvant s'élever à plusieurs jours en milieux fortement alcalin. Dans ces milieux, la corrosion faible permet des expériences de longue durée, mais il faut éviter la présence d'oxygène qui provoque l'oxydation et la dissolution rapide du métal au point de contact triple atmosphère-métal-solution.



E (pH) . Mg/sol.aqueuse . p_{O_2} ≃10 ppm.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure. La valeur du potentiel de repos de l'électrode paraît sensiblement indépendante de la valeur du pH des solutions pour l'ensemble de la gamme de pH prospectée et voisine de — 1,3 V par rapport à l'électrode à hydrogène normale. Cette constatation est d'autant plus remarquable, que pour obtenir des variations importantes du pH nous avons été amenés à modifier différents paramètres de la solution et en particulier la nature de l'anion (ClO_4^-, OH^-) et la concentration en ions magnésiques, comprise entre 4 N et 10^{-4} N. Par ailleurs, nous avons réalisé des essais préliminaires avec des solutions contenant des ions chlorures et des ions acétates et nous obtenons la même absence de variation du potentiel en fonction du pH, dans tout le domaine où il n'y a pas dégagement d'hydrogène. Il semblerait donc que les paramètres évoqués ci-dessus n'aient qu'une influence faible sur la valeur du potentiel d'équilibre. Cette conclusion qui apparaît en contradiction avec les observations effectuées antérieurement par de nombreux expérimentateurs, renforce l'hypothèse que l'oxygène présent au cours des expériences joue un rôle prépondérant dans la dispersion des résultats ([3]).

Si nous considérons l'ensemble du diagramme potentiel-pH du système magnésium-eau tel qu'il a été calculé précédemment [(1), (2)], nous constatons que seuls des équilibres mettant en jeu le dihydrure présentent, pour des potentiels voisins de ceux mesurés expérimentalement, des variations en fonction du pH qui pourraient correspondre sensiblement à celles observées.

Pour des solutions ayant un pH compris entre 7 et 9, nous constatons que les mesures de potentiel se groupent de manière très satisfaisante autour de la droite représentative de l'équilibre 6 (1) :

$$(6) \quad MgH_2 = Mg^{+2} + 2\,H^+ + 4\,e^-$$

et pour des solutions ayant un pH compris entre 12 et 14, les mesures se groupent, en supposant une valeur de la concentration en ions hydrures H^- de l'ordre de 10^{-2} N, autour de la droite représentative de l'équilibre 15 (2) :

$$(15) \quad Mg(OH)_2 + 4\,H^- = MgH_2 + 2\,H_2O + 4\,e^-.$$

Ce dernier équilibre a par ailleurs la particularité de ne pas présenter de variation de potentiel avec le pH, ce qui correspond également aux mesures expérimentales. Toutefois, la concentration à l'équilibre des ions hydrures, calculée à l'aide de l'équation représentant l'équilibre *b*, $H^- = H^+ + 2\,e^-$, ne peut atteindre aux potentiels expérimentaux observés, la valeur 10^{-2} N dans des solutions ayant un pH compris entre 12 et 14. Le potentiel étant déterminé par la concentration locale des ions au niveau de l'électrode, il est probable qu'il faille envisager pour les ions hydrures H^-, qui n'existent pas initialement dans la solution, une compensation cinétique, entre les réactions de formation et de destruction de ces ions, conduisant à une valeur stationnaire de la concentration en ions hydrures H^- au voisinage de l'électrode, de l'ordre de 10^{-2} N.

Il faut noter qu'une telle concentration stationnaire ne sera atteinte que si les réactions de formation du composé intermédiaire H^- sont plus rapides que les réactions de destruction.

(*) Séance du 9 avril 1973.
(1) G. G. Perrault, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1711.
(2) G. G. Perrault, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1142.
(3) G. G. Perrault, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1157.
(4) G. G. Perrault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 21.
(5) G. G. Perrault, *J. Electroanal. Chem.*, 27, 1970, p. 47.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations en conditions isothermes de l'alliage de titane* β_{III}. Note (*) de MM. **Fernand Vial**, **Bernard Hocheid**, **Claude Beauvais**, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude de la décomposition de l'alliage de titane β_{III} (11,2 % Mo-6,3 % Zr-4,7 % Sn) en conditions isothermes a permis de tracer les courbes TTT après, préchauffage de 15 mn à 850°C où l'alliage renferme deux phases β_0 (c. c.) et δ (H). On note particulièrement la croissance de la phase ω hexagonale en dessous de 450°C.

L'alliage de titane β_{III} (11,2 % Mo-6,3 % Zr-4,7 % Sn) se classe parmi les alliages β métastables.

Ces derniers se caractérisent par un durcissement lors de l'apparition de fins précipités de phase α dans la matrice β_0 métastable retenue par trempe.

La cinétique d'apparition de cette phase α, en fonction de la température de maintien, se trouve résumée sur la courbe TTT dont le tracé a fait l'objet de la présente étude.

Une détermination préalable des températures de transformations lors du chauffage de l'alliage β_{III} a permis de montrer l'existence de plusieurs domaines correspondant à des équilibres différents :

— De la température ambiante jusqu'à 750°C, hormis la présence de phase ω de structure hexagonale vers 350°C, l'alliage est composé d'un mélange des phases β de structure cubique centrée et α de structure hexagonale.

— Après trempe cette phase α n'est plus visible en micrographie optique pour les températures de maintien supérieures à 750°C.

Au-dessus de cette température, les rayons X montrent, après trempe, la présence d'une phase δ de structure hexagonale, dont la composition est proche de Ti_3Sn. Cette phase, submicroscopique, coexiste avec β jusqu'à 960°C. Au-delà de cette température, la phase β est unique.

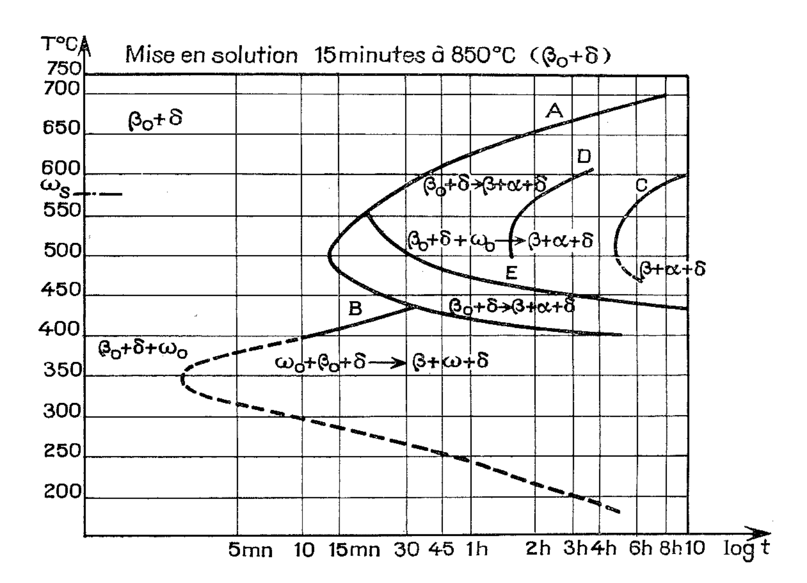
Le traitement de préchauffage retenu pour la détermination des courbes TTT est de 15 mn à 850°C. Ces conditions permettent une mise en solution des éléments d'addition dans la phase β sans que le grain ait exagérément grossi. L'alliage se trouve alors dans le domaine biphasé $\beta + \delta$.

Il est d'autre part intéressant de signaler la possibilité de détection de la phase ω en radiocristallographie. Celle-ci n'avait pu être mise en évidence par cette méthode sur les alliages du type $\alpha + \beta$ [([1]) à ([4])].

Cette phase ω semblerait avoir deux origines :

— ω, provenant de la décomposition en conditions isothermes de la phase β_0 métastable;

— ω_0 de trempe apparaissant lors d'un refroidissement rapide de la phase β_0.



Courbe TTT après mise en solution dans le domaine $\beta + \delta$

Dans les deux cas, la structure cristalline observée est identique :

$$a = 5{,}04\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}21\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}43.$$

Il semblerait que la température supérieure d'apparition de la phase ω_0 de trempe (ω_s) se situe entre 550 et 600°C.

Étude des transformations en conditions isothermes. — Trois domaines de températures se distinguent nettement :

— au-dessus de 600°C;

— entre 450 et 600°C;

— entre l'ambiante et 450°C.

La phase δ présente à 850°C ne disparaît jamais quels que soient les températures et les temps de maintien considérés. Il apparaîtrait au contraire que sa quantité augmente avec la croissance de la phase α.

1° *Au-dessus de* 600°C. — A gauche de la ligne (A), la phase α n'est pas détectée en micrographie. Les examens radiocristallographiques montrent la présence de $\beta_0 + \delta$.

Dès le franchissement de cette ligne, la phase α apparaît aux joints, ainsi qu'à l'intérieur des grains β. Elle se présente sous la forme d'aiguilles relativement grossières.

La réaction à droite de la ligne (A) est la suivante :

(1) $$\beta_0 + \delta \rightarrow \beta + \delta + \alpha.$$

Elle n'est pas terminée après 10 h de maintien.

Au-dessous de la température de 600°C, les rayons X montrent la présence d'une raie qui est jusqu'alors non identifiée.

Ceci a permis de tracer la courbe (D).

2° *Entre* 600 *et* 450°C. — Le refroidissement dû au passage entre 850°C et la température de maintien provoque l'apparition de la phase ω_0 de trempe lors du franchissement du point ω_s.

Cette nouvelle phase s'ajoute donc aux deux précédentes, et en avant de la ligne (A) nous avons en présence :

$$\beta_0 + \delta + \omega_0.$$

La phase α apparaît en micrographie entre 10 et 15 mn à 500°C. Elle est plus fine qu'aux températures plus élevées. Sa vitesse de croissance augmente considérablement dès le franchissement de la ligne (E). Ce fait semblerait indiquer une compétition entre deux réactions qui se superposeraient :

— avant la ligne (E), c'est la réaction (1) qui aurait lieu;

— après cette ligne, la phase ω_0 de trempe se décomposerait et la réaction globale mise en jeu serait

(2) $$\beta_0 + \delta + \omega_0 \rightarrow \beta + \alpha + \delta.$$

La réaction (2) se termine au passage de la courbe (C). L'alliage se trouve alors composé des phases $\beta + \alpha + \delta$ en équilibre à la température de maintien.

Les lignes (E) et (C) ont été tracées grâce aux renseignements fournis par la micrographie, les rayons X, la dilatométrie isotherme et confirmées par les mesures de dureté.

3° *Entre l'ambiante et* 450°C. — A gauche de la courbe (B), les phases en présence sont les mêmes que dans la zone précédente.

L'apparition de la phase α n'est pas observée dans les temps impartis. Par contre, à partir de la ligne (B), la phase ω augmente en quantité. La réaction est la suivante :

$$\beta_0 + \delta + \omega_0 \rightarrow \beta + \delta + \omega.$$

A 400°C, on voit apparaître de la phase α entre 4 et 6 h de maintien.

Pour les autres températures, la phase α n'est pas observée avant 10 h.

Conclusion. — La forme des courbes TTT montre l'importance des temps d'incubation pour cet alliage β_{III} ainsi que la vitesse réduite des réactions conduisant à l'obtention d'une structure stable.

Un traitement isotherme à 500°C semble tout indiqué pour avoir une quantité appréciable de phase α en un temps de maintien pas trop long.

Les rayons X mettent en évidence sans ambiguïté la présence de la phase ω qui, pour les alliages de titane (α, β) ne se traduit, quand elle semble apparaître, que par un durcissement important.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) F. Quemper, B. Hocheid, C. Beauvais et M. Rapin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 606.

(2) B. Hocheid, F. Quemper, C. Beauvais, C. Roux et M. Rapin, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 68, n° 11, 1971, p. 801.

(3) C. Fontalirand, B. Hocheid, C. Beauvais, C. Roux et F. Poirier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 497.

(4) M. Hourcade, C. Beauvais et B. Hocheid, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1239.

B. H. :
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,* 75003 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Autochromatographie de partage de composants de la phase mobile liquide, membres d'une série d'homologues.* Note (*)

de M. Roger L. Munier, Mlles Anne-Marie Drapier et Brigitte Faivre, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Avec des solvants chromatographiques dont certains des composants sont membres d'une série d'homologues, on montre la signification des constantes numériques des équations de mouvement des fronts intermédiaires (autochromatographie de ces composants) ainsi que les relations existant entre structure et mobilité.

Nous avons déjà établi les équations qui régissent le mouvement des fronts intermédiares dus à l'autochromatographie des composants de systèmes solvants [1] à isotherme linéaire et à isotherme convexe $C_f = a\,C_m^b$ [2]. Pour les composants neutres, les sels [2], les acides ou bases maintenus sous forme non ionisée [3], la mobilité du front, R_φ = déplacement du front du composant/déplacement du front du solvant, est indépendante de la teneur du solvant chromatographique [1] en ce composant :

$$R_\varphi = a'_1. \quad \text{(I)}$$

Pour les composants acides ou basiques en état d'équilibre d'ionisation, la loi de mouvement du front en fonction de la teneur du solvant en composant ionisable (X) obéit à une équation à deux constantes :

$$R_\varphi = \frac{a_1\,a_2\,(X)}{1 + a_2\,(X)}. \quad \text{(II)}$$

Cette équation est vérifiée par toutes les substances ionisables essayées et ajoutées au système solvant *n*-butanol/eau (papier « Whatman » nº 2; ascension du solvant : 17 cm). Les valeurs des constantes a_1, a_2 sont données dans les tableaux I et II. Il y a un bon accord entre les courbes

Tableau I

Valeurs des constantes a_1, a_2 de l'équation (II) *pour divers composants ionisables*

Acides	a_1 asymptote	a_2 (*)	$a_1\,a_2$ (*)
Chlorhydrique	0,785	$0,1913.10^3$	$0,15.10^3$
2-chloroacétique	0,954	1,835 »	1,75 »
2-bromoacétique	0,895	2,79 »	2,50 »
3-bromopropionique	0,924	7,95 »	7,35 »
Salicylique	1,040	3,60 »	3,75 »
Gallique	0,664	4,90 »	3,25 »
2.4-dihydroxybenzoïque	0,985	4,06 »	4,00 »
5-sulfosalicylique	0,671	2,98 »	2,00 »

(*) $(\text{mole}/100\ \text{ml}\ 1 - \text{butanol})^{-1}$

TABLEAU II

Valeurs des constantes a_1, a_2 de l'équation (II) pour les diacides à chaîne droite

Diacides en	a_1	a_2 (*)	Constantes de dissociation K₁	K₂
C_2	0,756	$1{,}985.10^3$	$3\,800 .10^{-5}$	$30 .10^{-6}$
C_3	0,745	2,685 »	140 »	2,1 »
C_4	0,830	3,62 »	6,4 »	2,7 »
C_5	0,860	4,94 »	4,6 »	6,0 »
C_6	0,898	6,69 »	3,9 »	5,29 »
C_7	0,915	10,93 »	3,1 »	–
C_8	0,957	15,68 »	2,99 »	–

(*) (mole/100 ml *n*-butanol)$^{-1}$.

expérimentales et les courbes théoriques établies à l'aide de l'équation (II) et des constantes empiriques.

Nous avons essayé de préciser la signification des constantes qui caractérisent chaque substance. Pour cela, nous avons étudié l'autochromatographie sur papier des diacides linéaires de C_2 à C_8 en tant que composants du système solvant 1-butanol/diacide/eau (100 ml/0 à 8 mmoles/q. s. p. juste saturer). Des constantes obtenues pour les divers diacides (tableau II) et du nombre n de groupes méthylène dans leur molécule on tire un certain nombre de données qui permettent d'élucider le mécanisme de la formation des fronts d'autochromatographie. Si on trace la courbe représentant les valeurs de a_2 [valeur de pente $a_1\ a_2$ à l'origine de la courbe de R_F selon la concentration (X) en diacide, divisée par la valeur de l'asymptote a_1, équation (II)] en fonction du nombre n de groupes méthylène, on voit que les valeurs de a_2 pour les diacides de C_2 à C_8 se trouvent sur une courbe correspondant à l'équation ($\alpha_2 = 1{,}4$; $\beta_2 = 1{,}9.10^3$) :

$$a_2 = \beta_2 (\alpha_2)^n. \qquad \text{(III)}$$

Le terme a_2 correspond à l'autochromatographie des ions (acide à dilution infinie dans la phase mobile). Comme cela pouvait être prévu, la valeur de a_2 ne dépend pas de la constante de dissociation du diacide; elle ne dépend que du terme caractéristique du premier membre de la série (β_2), du terme caractéristique de tous les membres de la série (α_2), du numéro d'ordre du membre dans la série ou nombre de groupes identiques dans ce membre. Ainsi on voit que l'existence et la mobilité du front d'autochromatographie de l'ion découlent du processus de son partage entre deux phases. La courbe représentant les valeurs de a_1 en fonction du nombre de groupes méthylène est une droite ($\alpha_1 = 0{,}031$; $\beta_1 = 0{,}766$) :

$$a_1 = \alpha_1 n + \beta_1 \qquad \text{(IV)}$$

pour les diacides de C_4 à C_8 à constantes de dissociations de valeurs voisines. Les valeurs de a_1 pour les diacides en C_2 et C_3 à constantes de dissociation très différentes de celles des diacides de C_4 à C_8 sont en dehors de cette droite. Les valeurs de a_1 correspondent au front d'autochromatographie de partage d'un acide en état d'équilibre ionique avec dominance de la forme non ionisée. Lorsque les constantes de dissociation des membres de la série sont similaires, les états d'équilibre d'ionisation sont sensiblement les mêmes et les valeurs de a_1 ne dépendent que du nombre de groupes répétés dans les molécules homologues.

Pour la série d'homologues amphotères ($n = 0$ à 4) des aminoacides neutres : $H(CH_2)_n CH(COOH) NH_2$ [équation (I)], on a trouvé que la courbe représentant les valeurs de

(V) $$R_\Phi = \log_{10}\left(\frac{1}{R_\varphi} - 1\right)$$

des fronts d'autochromatographie en fonction du nombre de groupes méthylène est une droite parallèle à celle qui représente les valeurs de R_M ([4]) des taches des mêmes substances dans le même système solvant (1-butanol/eau) en fonction du nombre de groupes répétés. La différence est due à la prise en considération des composantes longitudinales des diffusions en milieu poreux et en milieu homogène dans le cas des valeurs de R_φ.

Toutes les observations rapportées montrent que les fronts de « démixtion » [([1]), ([2])] sont des fronts d'autochromatographie de partage de certains composants du solvant.

(*) Séance du 9 avril 1973.

([1]) R. L. MUNIER et M. MACHEBOEUF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1157; 32, 1950, p. 199, phénomène dit de « démixtion ».

([2]) R. L. MUNIER, B. FAIVRE et A. M. DRAPIER, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 847.

([3]) Suivant les cas, chromatographie en présence d'un excès d'acide ou de base plus mobile ou volatil.

([4]) A. J. P. MARTIN, *Biochem. Soc. Symposia*, Cambridge University Press, 3, 1949, p. 4.

C. N. R. S.,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres et la non-stœchiométrie des sulfures de tantale à haute température.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq** et **Jean-Pierre Delmaire**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations isothermes de la composition chimique et des propriétés électriques en fonction de la pression de soufre permettent de définir de 900 à 1200°C l'équilibre entre TaS_2 stœchiométrique et une phase non-stœchiométrique homogène à partir de S/Ta = 1,84.

Le système Ta-S a été étudié jusqu'à présent par analyse radiocristallographique de phases trempées obtenues par réaction à l'état solide en tubes scellés [(1), (2), (3)] et n'a fait l'objet d'aucune détermination thermodynamique définissant directement à haute température les domaines d'existence des différentes phases.

La synthèse des résultats antérieurs est rendue difficile par la dénomination différente des sulfures suivant les auteurs.

S'il semble établi que la phase TaS_2 stoechiométrique puisse exister sous plusieurs formes cristallines [(2), (3)], il n'est guère possible d'en définir les conditions de préparation qui pourraient être conditionnées par la présence d'impuretés (4).

Les résultats concernant les sulfures moins riches en soufre ne sont pas concordants.

Si Hägg et Schönberg (2) admettent que la phase TaS_2 puisse avoir un domaine d'homogénéité allant de TaS_2 à $TaS_{1,6}$, Jellinek (3) attribue à ces phases non stoechiométriques des structures différentes qu'il désigne par $2\,s\ Ta_{1+x}\,S_2$, $3\,s\ Ta_{1+x}\,S_2$ et $6\,s\ Ta_{1+x}\,S_2$.

Nous avons donc abordé ce système par l'étude thermogravimétrique et électrique des phases en équilibre à haute température avec une pression de soufre connue [(5), (6), (7)].

Les différents sulfures sont obtenus à partir de tantale métallique de pureté 99,9 % et la référence thermogravimétrique est l'oxyde Ta_2O_5 obtenu par grillage des sulfures dans l'oxygène à 1000°C.

La thermogravimétrie isotherme à 900 et 1000°C met en évidence deux phases dans l'échelle des pressions de soufre décroissantes (*fig.* 1).

D'abord une phase stœchiométrique de composition $TaS_{2,00}$ stable à 1000°C jusqu'à $P_{S_2} = 10^{-2,65}$ atm, puis une phase non stœchiométrique dont la composition varie à 1000°C de S/Ta = 1,84 pour $P_{S_2} = 10^{-2,65}$ atm à S/Ta = 1,71 pour $P_{S_2} = 10^{-7,5}$ atm, limite inférieure des pressions de soufre réalisées avec notre appareillage.

L'étude des variations des propriétés électriques (résistance et effet Seebeck) confirme ce résultat. Alors que la phase stœchiométrique TaS_2

ne présente aucune variation de résistance électrique en fonction de la pression de soufre (résultat en accord avec une stœchiométrie rigoureuse) la phase non-stœchiométrique montre un type *p* faible confirmé par le signe et les variations de l'effet Seebeck.

Le changement de phase apparaît nettement par une discontinuité des variations de la résistance électrique et de l'effet Seebeck en fonction de la pression de soufre.

L'étude de ces propriétés électriques a pu être poursuivie jusqu'à 1200°C en substituant aux fils de liaison réalisés en or jusque 1000°C des fils en tantale massif dont la sulfuration est très lente.

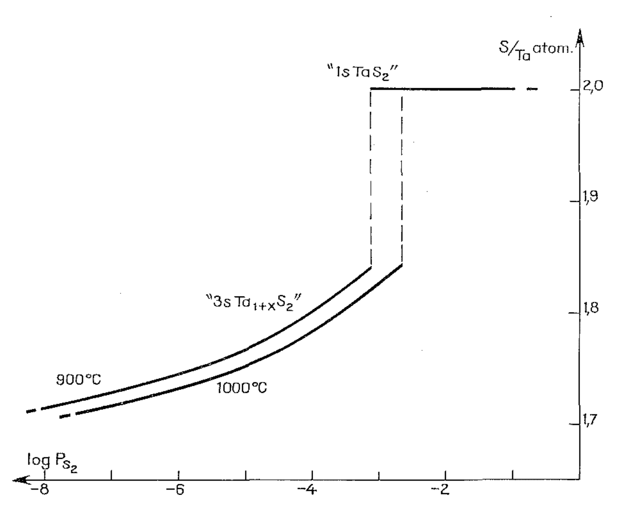


Fig. 1. — Variations isothermes de la composition chimique des sulfures de tantale en fonction de la pression de soufre (atm) à 900 et 1000°C.

L'examen radiocristallographique de ces deux phases a été effectué sur des échantillons préparés à haute température en équilibre avec une pression de soufre déterminée puis trempés :

— le sulfure stœchiométrique TaS_2 possède la structure décrite par Biltz et Köcher [1] et retrouvée par différents auteurs [[2], [3], [4]] : système hexagonal type CdI_2, $a = 3{,}36$ Å et $b = 5{,}91$ Å;

— le sulfure non stœchiométrique de $TaS_{1,84}$ à $TaS_{1,71}$ (limite inférieure dans nos expériences) possède une structure hexagonale $a = 3{,}32$ Å, $c = 17{,}85$ Å voisine de la structure 3 *s* $Ta_{1+x}S_2$ de Jellinek [3].

Ces résultats sont confirmés par l'analyse radiocristallographique d'échantillons préparés par voie solide en tubes scellés avec des mélanges calculés TaS_2 stœchiométrique et tantale métallique.

La phase TaS_2 (α TaS_2 de Hägg et Schönberg ou 1 *s* TaS_2 de Jellinek) est rigoureusement stœchiométrique; elle est en équilibre dans l'échelle

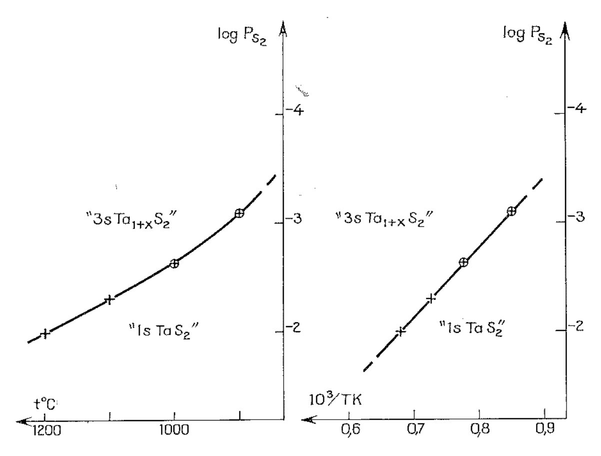


Fig. 2. — Domaine de stabilité des phases « 1 *s* TaS_2 » et « 3 *s* $Ta_{1+x}S_2$ » dans le plan température-pression de soufre.

○ déterminé par thermogravimétrie isotherme;

+ déterminé par conductivité électrique.

des pressions de soufre décroissantes avec une phase non stœchiométrique (structure 3 s $Ta_{1+x}S_2$ de Jellinek) et la pression de soufre d'équilibre de 900 à 1200°C vérifie la relation (*fig.* 2) :

$$\log_{10} P_{S_2} = -\frac{6\,310}{T} + 2{,}28.$$

L'enthalpie et l'entropie de la réaction ramenée à une mole de soufre sont alors :

$$\Delta H^0 = 29\,000 \text{ cal/mole},$$
$$\Delta S^0 = 10{,}45 \text{ u. é.}$$

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) W. Biltz et A. Köcher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 81.
(2) G. Hägg et N. Schönberg, *Arkiv. f. Kemi*, 7, 1954, p. 371.
(3) F. Jellinek, *Arkiv. f. Kemi*, 20, 1963, p. 447.
(4) L. E. Conroy et K. R. Pisharody, *J. Solid State Chem.*, 4, 1972, p. 345.
(5) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.
(6) H. Le Brusq, *Thèse* Amiens, 1972.
(7) J. P. Delmaire, *Thèse* Amiens, 1972.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses en série hétérocyclique de furyl-, thiényl-, séléniényl-, azoles*. Note (*) de MM. **Philippe Chauvin**, **Jean Morel** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Par condensation de cétones α-chlorées sur des amides, thioamides et sélénoamides selon la réaction de Hantzsch [1] nous obtenons les azoles correspondants lorsque nous opérons à reflux dans l'éthanol [2]; par contre nous isolons et caractérisons les divers états intermédiaires si le milieu réactionnel est l'acétone [[3], [4]].

Acétone

H_2O
$NaHCO_3$

CH_3COOH

X = O,S,Se

Y = S,Se

$R_1 = CH_2Cl$

$R_2 = H$

En série amide (Y = O) aucun intermédiaire, par cette méthode, n'a pu être mis en évidence.

Avec $R_1 = R_2 = -COOEt$ des condensations analogues ont déjà été décrites [[2], [5]]. Nous obtenons en solution alcoolique le diester correspondant, en l'absence de solvant à l'autoclave à 110°C, un mélange de monoester (R_1 = COOEt, R_2 = H) et de diester; par saponification des esters, puis décarboxylation des acides correspondants par chauffage en présence d'un mélange de poudre de verre et de cuivre, nous obtenons la série des bis hétérocycles suivants avec un rendement moyen de 40 % par rapport à l'acide :

X = O,S,Se

Y = O,S,Se

Dans le tableau ci-dessous nous regroupons les valeurs des incréments en résonance magnétique nucléaire (RMN) des azoles, substituants en

TABLEAU

	$\Delta\delta_{H_2}$	$\Delta\delta_{H_3}$	$\Delta\delta_{H_4}$	$\Delta\delta_{H_5}$	$J_{H_A H_B}$ (Hz)
[Furyl-2]-2 thiazole........		+0,63	+0,14	+0,08	3
[Furyl-3]-2 thiazole........	+0,56	–	+0,46	+0,05	3,3
[Furyl-2]-2 sélénazole......	–	+0,66	+0,15	+0,10	4
[Furyl-3]-2 sélénazole......	+0,56	–	+0,44	+0,38	3,8
[Thiényl-2]-2 oxazole.......	–	+0,55	—0,05	+0,08	1,0
[Thiényl-3]-2 oxazole.......	+0,63		+0,50	+0,05	0,8
[Thiényl-2]-2 thiazole......	–	+0,38	—0,08	+0,06	3,3
[Thiényl-3]-2 thiazole......	+0,53	–	+0,48	+0,06	3,5
[Thiényl-2]-2 sélénazole....	–	+0,38	—0,08	+0,07	3,9
[Thiényl-3]-2 sélénazole....	+0,48	–	+0,44	+0,05	3,4
[Sélénienyl-2]-2 thiazole....	–	+0,37	+0,01	+0,10	3,5
[Sélénienyl-3]-2 thiazole....	+0,59	–	+0,58	+0,11	3
[Sélénienyl-2]-2 sélénazole...	–	+0,37	+0,01	+0,11	4
[Sélénienyl-3]-2 sélénazole...	+0,58	–	+0,53	+0,11	3,7

position 2 et 3 pour les protons des cycles furannique, thiophénique et sélénophénique. Nous donnons également les valeurs des couplages des protons H_a et H_b.

L'attribution des signaux de RMN des protons H_a et H_b a été faite :

d'une part, par analogie avec les spectres de RMN des oxazoles et thiazoles déjà décrits [6] :

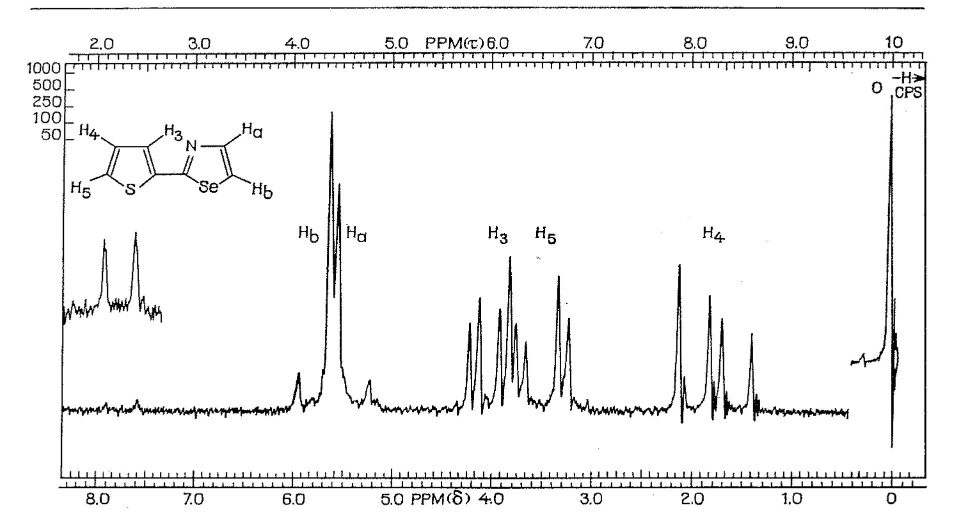
nous avons pris comme valeurs des déplacements chimiques de H_α et H_β respectivement :

pour le furanne : 7,42 et 6,37;
pour le thiophène : 7,30 et 7,10;
pour le sélénophène : 7,96 et 7,30

et les valeurs des couplages trouvées, tant en série sélénophénique [7] que furannique et thiophénique sont en accord avec celles déjà citées dans la littérature;

d'autre part, par observation des couplages avec le Se 77.

Nous reproduisons ci-après le spectre RMN d'un de ces composés avec un étalement sur 100 Hz la référence interne étant le TMS, le solvant $CDCl_3$.



Tous les composés décrits ont également été caractérisés par des analyses élémentaires dont les résultats correspondent à la théorie.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) A. Hantzsch, *Ann. Chem.*, 250, 1889, p. 265.
(2) P. Chauvin, J. Morel, C. Paulmier et P. Pastour, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1347.
(3) C. Roussel, A. Badadjamian, M. Chanon et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1087.
(4) Khchi Arakawa, Tadashi Miyasaka et Hiroko Ohtsuka, *Chem. Pharm. Bull.*, 20 (5), 1972, p. 1041.
(5) M. Robba et Y. Le Guen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1762.
(6) Catalogue Varian de RMN, n° 378.
(7) J. Morel, C. Paulmier, M. Garreau et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4497.

Laboratoire
de Chimie organique (Hétérocycles),
Institut Scientifique de Haute Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tautomérie hydrazone-ènehydrazine de dérivés des nitriles* β-*carbonylés*. Note (*) de MM. **Pierre Souchay**, **Stéphane Deswarte** et **Christian Bellec**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés du type hydrazine réagissent avec le phénylcyanoéthanal pour donner des ènehydrazines facilement oxydables en azoïques et constituant un système réversible avec ceux-ci. Avec les autres nitriles β-cétoniques, seul le tautomère hydrazone est décelé.

Nous avons vu que les amines primaires réagissent avec les nitriles β-carbonylés pour donner des composés dont seule la forme décelable est l'ènamine ([1]).

Poursuivant notre étude des dérivés des nitriles β-carbonylés, nous étudions la tautomérie des produits linéaires obtenus par action de la phénylhydrazine et de la semicarbazide :

$$\left\{\begin{array}{c} R_1\text{—CH (CN)—C (=O) } R_2 \\ \upharpoonleft\downharpoonright \\ R_1\text{—C (CN)=C (OH) } R_2 \end{array}\right\} \xrightarrow{R_3\text{—NH—NH}_2} \left\{\begin{array}{lr} R_1\text{—CH}_a\text{ (CN)—CR}_2\text{ (=N—NH}_c\text{—}R_3\text{)} & (A) \\ \upharpoonleft\downharpoonright & \\ R_1\text{—C(CN)=CR}_2\text{ (NH}_b\text{—NH}_c\text{—}R_3\text{)} & (B) \end{array}\right\}$$

$$\longrightarrow \quad \text{amino-5 pyrazole: } R_1, R_2 \text{ en 4, 3; } H_2N \text{ en 5; } N\text{—}R_3 \quad (C)$$

Ces composés se cyclisent très facilement en amino-5 pyrazoles *C* ([2]) dont nous avons vérifié la structure par RMN. *C* est en général obtenu par action des dérivés de l'hydrazine (ou de ses homologues) [([2]) à ([6])] et de la semicarbazide ([7]) sur les β-cétonitriles.

Lorsque le produit linéaire est isolé, il lui est toujours attribué la forme hydrazone *A* [([2]), ([3]), ([7]), ([8])].

Nous décrirons d'abord les composés obtenus avec les cyanocétones puis avec le phénylcyanoéthanal. Les premiers sont essentiellement sous la forme classique *A*. Pour les seconds, seul le tautomère *B* est décelé. Il est facilement oxydable en azoïque *D* correspondant : $C_6H_5\text{—C (CN)=CH (—N=N—}R_3)$. *B* et *D* forment un système réversible.

1° *Produits obtenus par action de la cyanopropanone, cyanoacétophénone et cyano-*1 *phényl-*1 *propanone avec la semicarbazide :* I, II, III *et avec la phénylhydrazine :* IV, V, VI. — Les spectres infrarouges enregistrés sur des dispersions des produits dans KBr (« Perkin Elmer » 457) présentent notamment une bande de faible intensité à 2 260 cm^{-1} qui est en faveur de *A* et exclut *B* et *C*.

Les spectres ultraviolets dans le méthanol (tableau) sont compatibles avec *A*. Par exemple, pour I et III, nous observons une bande vers 230 nm; si le tautomère *B* était présent, on devrait trouver une bande intense

TABLEAU

		Ultraviolet (*)		RMN (**)		
		λ_{max} (nm)	ε	δ_{H_a} (10^{-6})	δ_{H_b}	δ_{H_c}
I........	(9)	228 250 (ép)	11 200 4 000	3,57 (s)	–	9,40 (s)
II........	(11)	272	16 000		Instable	
III.......	(13)	232	16 000	5,27 (s)	–	9,52 (s)
IV.......	(10)	270 295 (ép)	18 800 6 400	3,64 (s)	–	9,06 (s)
V	(12)	295 330	10 000 18 400	4,25 (s)	–	9,90 (s)
VI.......	(14)	278 300 (ép)	18 000 9 200	5,12 (s)	–	9,13 (s)
VII......	(13)	284 305	12 400 9 400	–	8,85 (d)	8,25 (s)
VIII.....	(8)	288 306	15 800 14 600	–	9,16 (d)	8,16 (s)
IX.......	(9)	268 333	15 200 17 400	–	10,26	
X... (Auteurs)		290 307	14 800 13 400	–	8,52 (d)	–

(*) Les spectres ultraviolets sont enregistrés dans CH_3OH (« Unicam » SP 800).
(**) Les spectres RMN sont enregistrés dans $DMSOd_6$ (50 mg dans 0,5 ml) (« Varian » A 60 et EM 360, réf. int. TMS).

vers 260 nm, comme pour $CH_3—C(NH_2)=CHCN$ [1]. La bande et l'épaulement observés pour les phénylhydrazones IV : 270 nm (ε = 18 800)-295 (6 400) et VI : 278 (18 000)-300 (9 200) sont à rapprocher de ceux présentés par la phénylhydrazone de l'acétone où seule la forme *A* est connue : 270 (15 000)-295 (4 600). Pour V, les caractéristiques UV sont comparables à celles de la phénylhydrazone de l'acétophénone : λ_{max} = 327 nm (19 000) ép. vers 300 nm (13 600).

La spectroscopie RMN confirme ces résultats (tableau) : la position des pics, le rapport des intensités des signaux et l'échange avec l'eau lourde ne sont compatibles qu'avec *A*.

2° *Produits obtenus par action du phénylcyanoéthanal sur la semicarbazide :* VII, *la phénylhydrazine :* VIII, *la dinitro-2.4-phénylhydrazine :* IX, *et la* N, N-*diméthylhydrazine :* X. — Toutes les caractéristiques spectrales des produits ainsi obtenus sont profondément modifiées par rapport à celles décrites ci-dessus.

Sur les spectres infrarouges, nous notons une bande très intense située à 2 205 cm^{-1} pour X et à 2 200 cm^{-1} pour les autres composés, attribuable à un nitrile conjugué, quoiqu'on ait encore récemment postulé la forme *A* pour VIII [8].

Par spectrophotométrie ultraviolette, nous observons un important effet bathochrome, comparativement aux homologues cétoniques, soit pour VII, VIII et X des λ_{max} respectivement à 305, 306, et 307 nm. Si seule la forme *A* était présente, les λ_{max} seraient voisins de ceux de I (228 nm), III (232 nm), IV (270 nm) et VI (278 nm). Par contre, ils sont comparables au λ_{max} observé (313 nm) avec $C_6H_5-C\,(CN)=CH\,(-NH-CH_3)$ [1].

La RMN ne permet de déceler que *B*. En effet, la position des pics, le rapport des intensités des signaux, le couplage caractéristique $J_{NH-H} \simeq 9$ Hz pour VII, VIII et X, sa disparition par addition d'eau lourde, et le nombre de protons échangés, ne sont compatibles qu'avec *B*. Notons que la morphologie des spectres ultraviolets est conservée dans le DMSO; il n'y a donc pas de profonde modification de structure.

La polarographie confirme ces résultats. Les composés *B*, possédant l'enchaînement hydrazo présentent une vague anodique d'environ 2 $\mathcal{F}$ dont le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH (pente $\simeq$ 60 mV). Par exemple pour VIII, $E_{1/2} = -0{,}23$ V à pH 7,07 et pour IX, $E_{1/2} = -0{,}04$ V à pH 5,34. Des électrolyses à potentiel contrôlé confirment le processus biélectronique et engendrent un composé électroréductible de même $E_{1/2}$ que celui de la vague d'oxydation de *B* au même pH; le schéma est donc :

$$C_6H_5-C\,(CN)=CH\,(-NH-NH-R_3) \rightleftharpoons C_6H_5-C\,(CN)=CH\,(-N=N-R_3)+2\,e^-+2\,H^+.$$

En effet, l'azoïque correspondant possède les mêmes polarogrammes et spectres ultraviolets que les échantillons préparés par oxydation au permanganate de : IX (F 171°C) et VIII (F 95-96°C) [8]. Par oxydation de VII à l'eau de brome, on obtient aussi l'azoïque (F 185°C).

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) S. Deswarte, C. Bellec, C. Courteix et M. C. Paris, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 411.
(2) G. Coispeau et J. Elguero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2732 et réf. citées.
(3) V. Spirio et S. Cusmano, *Ann. Chim.* (Roma), 3, 1971, p. 206.
(4) F. Eiden et G. Evens, *Arch. Pharm.* (Weinheim), 304, n° 2, 1971, p. 121.
(5) W. Booser, *Chem. Ber.*, 99, n° 5, 1966, p. 1767.
(6) L. Aspart-Pascot, J. Lemâtre et A. Sournia, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 103.
(7) H. Beyer, T. Pyl et K. H. Wünsch, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2209.
(8) Y. Ahmad et P. Smith, *J. Org. Chem.*, 36, n° 20, 1971, p. 2972.
(9) E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, [2], 78, 1908, p. 504.
(10) M. Burns, *J. Prakt. Chem.*, [2], 47, 1893, p. 131.
(11) S. Cusmano et V. Spirio, *Gazz. Chim. Ital.*, 82, 1952, p. 373.
(12) F. Seidel, *J. Prakt. Chem.*, [2], 58, 1898, p. 142.
(13) Somasekhara, Shankar, Dighe et S. Vijoya, *Curr. Sc.*, 37, n° 23, 1968, p. 669.
(14) G. Heller, *J. Prakt. Chem.*, [2], 120, 1929, p. 196.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la dimérisation sur les coefficients de partage des γ-pyrophtalones.* Note (*) de MM. **Jean Ploquin**, **Loïc Sparfel**, **Guillaume Le Baut**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur l'exemple des γ-pyrophtalones N-alcoylées, les auteurs montrent que l'enthalpie libre de dimérisation et ses variations en fonction du solvant interviennent dans les relations entre structure chimique et activité pharmacodynamique.

Le coefficient de partage P_i d'une molécule i dans une série homologue peut en général être calculé par la règle d'additivité [1] :

$$\text{Log } P_i = \text{Log } P_o + \sum_i \pi_i,$$

$\sum_i \pi_i$ désignant une somme d'incréments caractéristiques des substitutions qui différencient les structures o (référence) et i (étudiée). Dans notre étude [2] des γ-pyrophtalones N-alcoylées, la variation des coefficients de partage est absolument irrégulière (*cf.* tableau) :

Tableau

R	Log P	Comparaison	Δ Log P Trouvé	Δ Log P Théorique
H	4,634	Me—H	—1,643	1,15
Me	2,991	Et—Me	+1,577	1,15
Et	4,568	*n*-Pr—Et	+0,527	1,15
n-Pr	5,095	Iso-Pr—Et	+0,337	0,69
Iso-Pr	4,905	Bu—Pr	+1,018	1,15
n-Bu	6,113	Iso-Bu—Iso-Pr	+1,121	1,15
Iso-Bu	6,026	–	–	–

Nous devons donc admettre que ces pyrophtalones sont plus ou moins associées. Supposons, pour simplifier, qu'il s'agisse d'un mélange de dimères et de monomères en équilibre. Le partage entre une phase aqueuse (tampon phosphate pH 7,4) et une phase organique peu polaire (octanol) peut être représenté par

$$\left.\begin{array}{ccc} M_a & \overset{K_a}{\rightleftharpoons} & D_a \\ P_1 \updownarrow & & \updownarrow P_2 \\ M_o & \underset{K_o}{\rightleftharpoons} & D_o \end{array}\right\} \updownarrow P,$$

M et D concentrations en monomères et en dimères dans les phases aqueuse (a) et organique (o), satisfont les constantes d'équilibre respectives ;

$$K_a = \frac{D_a}{M_a^2} \qquad \text{et} \qquad K_o = \frac{D_o}{M_o^2}.$$

Soient my et $m(1-y)$ les concentrations des deux phases en équilibre

(1) $$P = \frac{y}{1-y}.$$

Dans la phase aqueuse, les $m(1-y)$ moles sont plus ou moins associées. Soit α le taux de dimères

(2) $$K_a = \frac{1}{m(1-y)}\,\frac{\alpha}{(1-2\alpha)^2},$$

et de même dans l'octanol, pour un taux de dimères β :

(3) $$K_o = \frac{1}{my}\,\frac{\beta}{(1-2\beta)^2}.$$

On peut faire correspondre à l'équilibre total, deux équilibres partiels, l'un des monomères entre eux, l'autre des dimères. On introduit ainsi des coefficients de partage, plus ou moins fictifs, P_1 pour les monomères et P_2 pour les dimères :

(4) $$P_1 = \frac{M_o}{M_a} = \frac{y}{1-y}\,\frac{1-2\beta}{1-2\alpha} = P\frac{1-2\beta}{1-2\alpha},$$

(5) $$P_2 = \frac{D_o}{D_a} = P\frac{\beta}{\alpha},$$

P, P_1, P_2, K_a et K_o ne sont pas indépendants puisqu'on a immédiatement

(6) $$K_a . P_2 = K_o . P_1^2$$

et

(6') $$K_o\,P\left(\frac{1-2\beta}{1-2\alpha}\right)^2 = K_a\frac{\beta}{\alpha},$$

Éliminons « y » entre (1) et (2) puis entre (1) et (3); il vient

(7) $$4\,m\,K_a\,\alpha^2 - [4\,m\,K_a + P + 1]\,\alpha + m\,K_a = 0$$

et

(8) $$4\,m\,K_o\,P\,\beta^2 - [4\,m\,K_o\,P + P + 1]\,\beta + m\,K_o\,P = 0.$$

Ces équations admettent deux racines toujours positives dont le produit est égal à 1/4. Nous ne retiendrons évidemment que celles inférieures à 1/2,

(9) $$\alpha = \frac{4\,m\,K_a + P + 1 - \sqrt{8\,m\,K_a\,(P+1) + (P+1)^2}}{8\,m\,K_a}$$

et

(10) $$\beta = \frac{4\,m\,K_o\,P + P + 1 - \sqrt{8\,m\,K_o\,P\,(P+1) + (P+1)^2}}{8\,m\,K_o\,P}.$$

Portons ces valeurs dans (6′); tout calcul fait, il vient

(11) $$K_o(m K_o - 1) P^2 - [2 m K_a K_o + K_a + K_o] P - K_a(1 - m K_a) = 0.$$

A l'équilibre, P est indépendant de m. Par suite

$$\frac{dP}{dm} = 0 = \frac{(K_o P - K_a)^2}{2 m K_o K_a + K_0 + K_a - 2 K_o P (m K_o - 1)},$$

c'est-à-dire

(12) $$P = \frac{K_a}{K_o} = \frac{P_1^2}{P_2},$$

ou traduit en enthalpies libres :

(13) $$-\text{RT Log P} = -\text{RT Log } K_a + \text{RT Log } K_0 = \Delta G_a^D - \Delta G_o^D.$$

Le coefficient de partage est donc déterminé par la variation d'enthalpie libre de dimérisation ΔG^D et non par celle de solvatation seulement.

Tenant compte de (1), (2) et (3), la relation (12) peut s'écrire :

$$P = \frac{y}{1-y}\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{1-2\beta}{1-2\alpha}\right)^2 = P\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{1-2\alpha}{1-2\beta}\right)^2,$$

c'est-à-dire, qu'à l'équilibre, les taux de dimérisation sont les mêmes dans les deux phases ($\alpha = \beta$). Ceci entraine $P = P_1 = P_2$ et confirme le caractère fictif de P_1 (ou P_2). Celui-ci ne peut donc être considéré comme une caractéristique de la structure étudiée calculable par addition de divers incréments atomiques et structuraux.

Dans cette série des pyrophtalones, pour lesquelles le coefficient de partage varie d'environ 20 à 500, les dimères sont donc plus stables en milieu aqueux que dans l'octanol. En passant d'un homologue au suivant, on observera une élévation P du coefficient de partage telle que

$$\frac{\Delta P}{P} = \Delta(\text{Log P}) = \frac{\Delta K_a}{K_a} - \frac{\Delta K_o}{K_o}.$$

Le tableau initial indique :

1° Que la dimérisation par passage dans la phase aqueuse est moins intense pour la NH γ-pyrophtalone que pour ses homologues N-méthylé ou éthylé, moins importante pour les homologues supérieurs.

2° Qu'à partir des chaînes butyle (n et iso), Δ Log P se rapproche de la valeur théorique; plus la chaîne R est longue, plus il y a de maillons qui ont à peu près les mêmes degrés de liberté, que R appartienne à un dimère ou à un monomère; au-delà d'un certain terme dans la série, on retrouve alors un Δ Log P voisin de la valeur habituelle.

L'existence des formes dimères et leur stabilité relative en phase organique et aqueuse influencent le comportement pharmacodynamique. Elles jouent sur la diffusion dans l'organisme comme l'indiquent les coefficients

de partage. Mais de plus, si l'on admet que l'action intrinsèque est liée à la nature et à la concentration des monomères, ceux-ci devront être en équilibres simultanés avec les sites récepteurs (réaction efficace) et avec les dimères présents dans la phase externe (réaction négative). L'absence de relation simple structure-activité pharmacodynamique dans cette série, n'est donc pas étonnante si l'on tient compte seulement des structures monomères.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) N. J. Harper et A. B. Simmons, *Advances in Drug Research*, Academic Press, New-York, vol. 6, 1971, chap. 1, p. 1-77.

(2) A paraître dans *Chimie Thérapeutique*.

Laboratoire
de Pharmacie chimique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Gaston-Veil,*
44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Enynyl- et diényl-éthers de sucres : intermédiaires possibles dans la synthèse d'oligosaccharides par cycloaddition.*

Note (*) de MM. **Serge David**, **Jacques Eustache** et **André Lubineau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'addition du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 α-D-glucofurannose **3** sur le diméthyl-2.7 octadiyne-3.5 diol-2.7 **2** donne le mélange des énynyl-éthers *cis* **4** et *trans* **5**, qui sont séparés et semi-hydrogénés en diényl-éthers correspondants, **6** et **7**. On peut aussi obtenir ceux-ci par réaction de Wittig du phosphoranne dérivé du phosphonium **10** sur l'acroléine. Le glyoxylate de butyle donne principalement, avec le diène *trans*, un produit de *cis*-addition (**12** ou **15**).

Les oligosaccharides ont pris récemment une grande importance, depuis qu'on a découvert les propriétés de déterminants immunochimiques ou d'antibiotiques de certains d'entre eux. On les synthétise par addition consécutives d'unités monose, protégées et activées, une imitation non délibérée de leur biosynthèse. Nous rapportons ici les étapes préliminaires de l'exploration d'une voie toute différente, la cycloaddition. A. Zamojski et coll. ont préparé les premiers ([1]) le composé **1** par cycloaddition du glyoxylate de butyle sur le méthoxy-1 butadiène-1.3, et ont montré, au terme d'une série importante de publications, qu'on pouvait convertir ce genre de composés en glycosides de méthyle racémiques ([2]) [*voir* aussi ([3])]. Pour appliquer cette méthode à la préparation d'oligosaccharides, il faut partir de diényl-éthers de sucres : cette famille de dérivés était inconnue, aussi rapportons-nous ici deux voies de synthèses, ainsi qu'un examen préliminaire de leurs propriétés de cycloaddition.

L'addition du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 α-D-glucofurannose **3** dans le tétrahydrofuranne à 80°, sous azote, en présence de KOH (0,1 équiv), au diyne **2** ([4]) (2 équiv) donne presque quantitativement le mélange, séparable sur colonne de gel de silice, des deux *énynyl-éthers* : le *cis*, **4**, ($^3J_{1'2'} < 10$); F 83°; RMN : δ 3,02 (*d*, 1 H, $^4J_{2'4}$ 2,0, H-4'), 4,55 (*q*, 1 H, $^3J_{1'2'}$ 6,0, H-2'), 6,45 (*d*, 1 H, H-1');) le *trans*, **5**, ($^3J_{1'2'} > 12$); liquide, $É_{0,01}$ 125°; RMN : δ 2,8 (*d*, 1 H, $^4J_{2'4'} = 2{,}0$, H-4'), 5,02 (*q*, 1 H, $^3J_{1'2'} = 13$, H-2'), 6,85 (*d*, 1 H, H-1'). Ces énynyl-éthers sont semi-hydrogénés de la façon classique (Pd/$BaSO_4$ en présence de quinoléine) en *diényl-éthers cis*, **6** et *trans* **7**, liquides, $É_{0,01}$ 115°; spectre infrarouge : ν_{max}, 1600 et 1650 cm^{-1} (C=C—C=C). Comme le diène *cis* est inerte en cycloaddition (*vide infra*), la séparation des énynyl-éthers au départ n'est pas nécessaire.

Nous avons également pu préparer les diényl-éthers par la réaction de Wittig, dont la souplesse semble particulièrement favorable à l'introduction de substituants. L'alcoolate dérivé du sucre **3** donne avec $ClCH_2SCH_3$ un méthylthio-méthyl éther **8** [déjà décrit comme sous-produit d'une oxydation par CH_3SOCH_3 ([5])], transformé en *chlorométhyl éther* **9** (91 %)

1 2

	R		R
3	H	8	CH_2SCH_3
4		9	CH_2Cl
5		10	$\overset{+}{P}(C_6H_5)_3\ Cl^-$
6		11	
7			

12 (β-D) 13 (α-L) 14 (α-D) 15 (β-L)

par le chlore dans CCl_4. Ce composé quaternarise quantitativement la triphénylphosphine en *chlorhydrate de phosphonium* **10**, cristaux hygroscopiques, F 129-132° (éther isopropanol); RMN : δ 5,50 (q, 1 H, $^2J_{PH_a} = 4,5$, $^2J_{ab} = 13,5$, P—CH_a—O), 6,52 (q, 1 H, $^2J_{PH_b} = 6,0$, P—CH_b—O). Celui-ci est converti, par addition de phényl-lithium à sa solution éthérée, en un phosphoranne qui réagit rapidement *in situ* sur l'acroléïne pour donner le mélange des diényl-éthers **6** et **7** (50 %), directement utilisable à l'étape suivante.

En 15 jours à 20°, la cycloaddition du glyoxylate de butyle sur le *trans* diényl éther **7** est quantitative, tandis qu'il n'y a pas de réaction perceptible avec le dérivé *cis*. Il y a quatre structures cycliques possibles **12-15**, et on sépare effectivement sur couche mince de gel de silice (irrigant : $CHCl_3$-CH_3OH, 9 : 1), dans l'ordre des polarités croissantes, quatre constituants A_1, A_2, B, C, dont les spectres infrarouges sont pratiquement identiques. Il y a plus de 60 % du composé A_2, qui cependant n'a pas pu être rigoureusement purifié. On peut séparer du reste le mélange A_1 A_2 sur colonne de gel de silice (éluant : éther-éther de pétrole, 1 : 1) huile distillable ($É_{0,01}$ 160-170°) ayant la composition attendue et un spectre de RMN interprétable comme la superposition des spectres connus des parties constitutives [1]. Avec $LiAlH_4$, on obtient le mélange réduit **11**, de deux composés épimères sur C-5′, huile, $É_{0,01}$ 140°, ayant la composition prévue.

Les constituants A_1 et A_2 *d'une part* et B et C *d'autre part* sont épimères sur C-5, car ils sont mutuellement convertibles, à l'exclusion de tout autre produit, dans le mélange butanolate de sodium-butanol. Ceci limite l'attribution de structure aux quatre combinaisons du tableau. Par ailleurs,

Tableau

	I	II	III	IV
A_1	**12**	**13**	**14**	**15**
A_2	**13**	**12**	**15**	**14**
B	**14**	**15**	**12**	**13**
C	**15**	**14**	**13**	**12**

l'isomérisation en milieu acide (acide paratoluène-sulfonique à 0,05 % dans le benzène) transforme les mélanges A_1, A_2 ou B, C en mélanges de A_1 et C. Si nous admettons que, comme sur les modèles simples, que cette isomérisation favorise les structures *trans* [6], ceci nous permet d'exclure les combinaisons I et IV, où A_1 et C ont la structure *cis*.

Les *énynyl-* et *diényl-éthers* **4-7**, et le *chlorométhyl-éther* **9** sont les premiers dérivés de ce genre préparés dans la série des sucres, et pourraient avoir de nombreuses autres applications en raison de leur réactivité générale bien connue.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) A. Konowal, J. Jurczak et A. Zamojski, *Rocz. Chem.*, 42, 1968, p. 2045.
(2) A. Banaszek et A. Zamojski, *Carbohydrate Research*, 25, 1972, p. 453.
(3) U. P. Singh et R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 3342.
(4) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971, p. 79.
(5) J. S. Jewell, W. A. Szarek, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 43.
(6) A. Zamojski, A. Konowal et J. Jurczak, *Rocz. Chem.*, 44, 1970, p. 1981.
(7) Les spectres de RMN sont pris dans le chloroforme *d*, à 60 MHz, avec Si $(CH_3)_4$ comme référence.

Laboratoire de Chimie des Composés biologiques, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et nouveau type de transposition d'hydroxylamines disiliciées.* Note (*) de Mme **Françoise Duboudin**, MM. **Émile Frainnet**, **Gérard Vinçon** et Mlle **Dabescat**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de la synthèse d'hydroxylamines disiliciées dissymétriques met en évidence un nouveau type de transposition de ces dérivés; une interprétation est proposée.

A notre connaissance, seules les hydroxylamines disiliciées symétriques ont été synthétisées par différentes voies [(1), (2), (3)]. Au cours de nos recherches sur les hydroxylamines siliciées (4) nous avons été amenés à préparer des dérivés disiliciés de l'hydroxylamine symétriques et dissymétriques. Il semblait possible d'obtenir ces composés suivant le mode opératoire utilisé par U. Wannagat et coll. (3) lors de la synthèse de la bis-triméthylsilylhydroxylamine, $Me_3SiONHSiMe_3$, par action de $ClSiMe_3$, en présence de Et_3N, sur la triméthylsilylhydroxylamine, Me_3SiONH_2.

Au cours de la préparation d'hydroxylamines disiliciées dissymétriques $R_3SiONHSiR'_3$ (I) selon ce mode opératoire que nous désignerons (OP_1) nous avons obtenu (4 *a*, *b*), comme l'ont établi des données RMN, un mélange de deux hydroxylamines disiliciées, non séparables par distillation, $R_3SiONHSiR'_3$ (I) et $R'_3SiONHSiR_3$ (II), mettant ainsi en évidence l'intervention d'une réaction de transposition :

$$\underset{(III)}{R_3SiONH_2} + \underset{(IV)}{R'_3SiCl} + \underset{(V)}{Et_3N} \xrightarrow[(OP_1)]{Et_2O} \underset{(I)}{R_3SiONHSiR'_3} + \underset{(II)}{R'_3SiONHSiR_3} + (Et_3N,\ HCl)$$

$R = Me$, $R'_3 = Et_3$, Pr_3, Me_2Ph; $R = Et$, $R' = Me$; $R = Pr$, $R' = Me$.

Nous avons d'autre part constaté que l'emploi d'un autre mode opératoire, désigné ici (OP_2), où les conditions employées sont plus douces qu'en (OP_1), permettait d'isoler l'hydroxylamine disiliciée dissymétrique attendue (I) exempte d'isomère de transposition (II) :

$$\underset{(III)}{R_3SiONH_2} + \underset{(IV)}{R'_3SiCl} + \underset{(V)}{Et_3N} \xrightarrow[(OP_2)]{Et_2O} \underset{(I)}{R_3SiO—NH—SiR'_3} + (Et_3N,\ HCl)$$

$R = Me$, $R'_3 = Et_3$, Pr_3, $Me_2\ Ph$; $R = Et$, Pr, $R' = Me$.

Nous avons observé que les spectres RMN des dérivés (I) (solvant : CCl_4) présentaient un seul signal dans la région 4 à 5.10^{-6} dont l'intensité correspondait à un seul proton; ce pic, qui disparaît par addition d'eau lourde, a été attribué au proton de $N—\underline{H}$. Par contre dans les spectres RMN du mélange (I) + (II) (solvant : CCl_4) nous avons noté deux signaux dans cette région qui disparaissaient également par addition d'eau lourde et

que nous avons affectés au proton N$\underline{H}$ des hydroxylamines (I) et (II). Le dosage des mélanges (I) + (II) obtenus selon (OP_1) a été réalisé par RMN à partir de ces signaux.

Nous avons montré, d'autre part, de façon nette, que, comme le suggéraient les résultats (OP_2), l'élévation de la température dans la méthode (OP_1), au cours de la distillation du solvant et des fractions légères, entraînait la transposition. En effet, le filtrat obtenu après réaction de $PhMe_2SiCl$ sur $Me_3SiO—NH_2$, en présence de triéthylamine, a été séparé en deux parts. La distillation de la première part selon (OP_1) a conduit à un mélange des hydroxylamines (I) et (II) ($R = Me$, $R'_3 = Me_2Ph$); de la deuxième part, distillée selon (OP_2), nous avons isolé l'hydroxylamine (I) pure.

La détermination, par RMN, du taux de transposition de

$$\underset{\text{(VI)}}{Me_3SiO—NH—SiEt_3}$$

après chauffage durant 30 mn à différentes températures, nous a montré que la vitesse d'isomérisation variait très rapidement avec la température; il a été mis en évidence, dans le cas de (VI), une rapide augmentation de la vitesse d'isomérisation à partir de 100°C. Nous avons également réalisé à 120°C l'étude de l'isomérisation des hydroxylamines disiliciées $Me_3SiO—NH—SiEt_3$ (VI) et $Et_3SiO—NH—SiMe_3$ (VII). Nous avons constaté que (VII) s'isomérise plus rapidement que (VI) et nous avons vérifié l'existence d'un équilibre entre le couple d'isomères (VI) et (VII) :

$$\underset{\text{(VI)}}{Me_3SiO—NH—SiEt_3} \overset{120°C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(VII)}}{Et_3SiO—NH—SiMe_3}$$

Nous avons déterminé, pour les différents couples d'isomères (I) et (II) synthétisés, la composition du mélange à l'équilibre; dans tous les cas l'équilibre est légèrement en faveur du dérivé qui possède sur l'atome d'oxygène le groupement silicié le moins encombrant (par exemple VI/VII = 1,17).

Au cours de la transposition de (VI) en (VII) nous n'avons jamais décelé, ni par RMN, ni par infrarouge, la formation d'hydroxylamines monosiliciées, trisiliciées ou d'hydroxylamines disiliciées symétriques $Me_3SiONHSiMe_3$ (VIII) et $Et_3SiONHSiEt_3$ (IX). D'autre part nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de (VI) et (VII) par chauffage à 120° d'un mélange équimoléculaire des hydroxylamines symétriques (VIII) et (IX).

Nous avons noté, par étude infrarouge dans la région 3 300-3 200 cm^{-1}, que, par exemple, avec $R = Me$, $R' = Pr$ le dérivé (I) $R_3SiONHSiR'_3$

est plus associé que le dérivé (II), $R'_3SiONHSiR_3$, ce qui met en évidence une association plus importante lorsque l'atome d'oxygène est lié au groupement silicié le moins encombrant.

Compte tenu de toutes ces observations, nous avons retenu un mécanisme de transposition intramoléculaire entraînant directement l'échange des groupements siliciés. A l'origine de la migration on aurait l'intervention d'une conjugaison $(p \rightarrow d)\ \pi\ (\beta)$ entre l'atome de silicium lié à l'azote et l'atome d'oxygène; l'oxygène du fait des doublets libres qu'il possède, peut plus facilement donner à la fois une conjugaison $(p \rightarrow d)\ \pi\ (\alpha)$ et une conjugaison $(p \rightarrow d)\ \pi\ (\beta)$ que l'azote qui ne possède qu'un seul doublet.

L'association ne peut que gêner l'intervention de la conjugaison $(p \rightarrow d)\ \pi\ (\beta)$ entre l'atome d'oxygène et l'atome de silicium lié à l'azote, d'où le ralentissement observé pour la transposition de (VI) par rapport à celle de (VII).

Partie expérimentale. — I. *Synthèse d'hydroxylamines disiliciées* (I) *et* (II). — L'hydroxylamine (III), R_3SiONH_2, le trialkylchlorosilane (IV), R'_3SiCl, et la triéthylamine sont pris en proportions stœchiométriques (0, 1 M); solvant Et_2O (100 cm^3).

A. *Méthode* (OP_1) : Addition lente du dérivé chloré à 25°, agitation pendant 4 h; le filtrat peut être obtenu de deux façons différentes : essorages en atmosphère inerte et centrifugation, ou barbotage de NH_3 suivi d'un essorage en atmosphère inerte; distillation sous pression ordinaire du solvant et des fractions légères, puis, sous pression réduite, du mélange (I) + (II).

Nous donnons dans l'ordre R; R'; Rdt sans (ou avec) NH_3; É; n_D^{20}; d_4^{20}; I/II. — Me; Et; 38 %; 82 % avec NH_3; É$_{25}$ 97°; 1,4346; 0,857; 7. — Et; Me; 57 %; É$_{25}$ 97°; 1,4347; 0,858; 3. — Me; Pr; 34 %; É$_{0,5}$ 77°; 1,4390; 0,856; 2. — Pr; Me; 55 %; É$_{0,6}$ 78°; 1,4392; 0,858; 1,3. — Me; Me_2Ph; 58,5 % avec NH_3; É$_{0,5}$ 82°; 1,4873; 0,944; 1,4.

B. *Méthode* (OP_2) : Addition lente du chlorosilicié (III) à 0°, suivie d'agitation pendant 4 h; le filtrat obtenu comme précédemment est distillé sous 25 mm de mercure (élimination du solvant et des fractions légères) puis sous 0,5 mm de mercure.

Nous mentionnons R; R'; Rdt sans (ou avec) NH_3; É, n_D^{20}; d_4^{20}; RMN : δ (NH) et δ ($SiMe_3$) (solvant : CCl_4 + benzène); infrarouge ν (NO). — Me; Et; 36,2 %; 54,5 % avec NH_3; É$_{0,3}$ 47°; 1,4345; 0,863; $4,68.10^{-6}$;

$0{,}08.10^{-6}$; 970 cm^{-1}. — Et; Me; 44,5 %; $É_{0,2}$ 45°; 1,4348; 0,857; $4{,}46.10^{-6}$; $0{,}06.10^{-6}$; 980 cm^{-1}. — Me; Pr; 11,5 %; $É_{0,3}$ 59°; 1,4393; 0,857; $4{,}62.10^{-6}$; $0{,}08.10^{-6}$; 970 cm^{-1}. — Pr; Me; 21 %; $É_{0,2}$ 65°; 1,4394; 0,853; $4{,}43.10^{-6}$; $0{,}06.10^{-6}$; 980 cm^{-1}. — Me; Me_2Ph; 50,5 % avec NH_3; $É_{0,1}$ 75°; 1,4873; 0,945; $4{,}76.10^{-6}$; $0{,}08.10^{-6}$; 975 cm^{-1}.

II. *Étude de la transposition.* — A. *Isomérisation de* $Me_3SiONHSiEt_3$ (VI) *à* 120° *en* $Et_3SiONHSiMe_3$ (VII) : Nous indiquons le temps et le rapport VI/VII. — 15 mn; 6,66. — 1 h; 2. — 2 h 30 mn; 1,33. — 5 h; 1,17. — 8 h; 1,17.

B. *Isomérisation de* (VII) *en* (VI) à 120° : Nous donnons le temps et le rapport VI/VII. — 5 mn; 0,151. — 15 mn; 0,37. — 30 mn; 0,58. — 1 h; 0,883. — 2 h; 1,17.

C. *Isomérisation de* (VI) *en* (VII) *durant* 30 mn *à diverses températures :* Nous donnons la température et le rapport VII/VI. — 60°; 0. — 80°; 0,02. — 100°; 0,04. — 120°; 0,28. — 140°; 0,70.

D. *Composition du mélange* (I) + (II) *à l'équilibre à* 120° : Nous donnons R_3, R'_3 et I/II. — Me_3; Et_3; 1,17. — Me_3; Pr_3; 1,22. — Me_3; Me_2Ph; 1,28.

E. *Étude infrarouge de* (I) *et* (II) *avec* R = Me, R′ = Pr, *dans la région* 3 200-3 600 cm^{-1} *dans l'hexane :* Nous donnons la concentration de la solution; épaisseur de la cellule, fréquence de ν (NH) libre et « associé ». — (I); 0,4 mole/l; 1 cm; 3 298 cm^{-1}. — (I); 8 moles/l; 0,2 mm; 3 298 cm^{-1}; 3 248 cm^{-1}. — (II); 0,4 mole/l; 1 cm; 3 296 cm^{-1}. — (II); 8 moles/l; 0,2 mm; 3 296 cm^{-1}; 3 279 cm^{-1}.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) R. West, P. R. Boudjouk et T. A. Matsusko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5184.
(2) R. West et P. R. Boudjouk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5901.
(3) U. Wannagat et O. Smrekar, *Monatsch. Chem.*, 100, 1969, p. 750.
(4) (*a*) É. Frainnet, Mrs. F. Duboudin, C. Jarry, G. Vinçon and Miss F. Dabescat, *3rd International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Madison, Wisconsin, U. S. A., août 1972; (*b*) G. Vinçon, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, novembre 1972; (*c*) C. Jarry, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, septembre 1970; (*d*) É. Frainnet, Mme F. Duboudin, C. Jarry et Mlle F. Dabescat, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 240.

Laboratoire de Chimie organique
et
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 35,
Université de Bordeaux,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'alcools α-insaturés sur les acétyléniques activés. Sigmatropie* (3-3) *des produits d'addition formés.* Note (*) de M. **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'alcools α-mono, α, α'-bi-insaturés sur le propiolate de méthyle conduit à des produits d'addition qui se transposent thermiquement en aldéhydes β-esters. L'application en synthèse semble intéressante.

L'addition d'alcools aux acétyléniques activés par des groupes attracteurs a été étudiée du point de vue stérique [(1), (2)].

Nous avons pensé que des alcools α-insaturés (du type allylique par exemple) pouvaient conduire à des composés susceptibles de se réarranger (3), par un mécanisme du type Claisen suivant (*a*) :

(*a*)

(A = groupe attracteur)

Nous avons choisi comme alcyne le propiolate de méthyle.

A. Cas des alcools mono-insaturés. — En présence de N-méthylmorpholine (4), à température ordinaire, les propène-2 ol, propyne-2 ol et le propiolate de méthyle, conduisent quantitativement aux produits d'addition (I) et (II), les produits *trans* étant majoritaires (*trans* : 90 %; *cis* : 10 %).

I. J_{HH} (*trans*) : 12,5 Hz; δ : H_a, 7,51; CH_3, 3,63; C=O (COOMe) : 1715 cm^{-1}; C—O—C : 1620 et 1640 cm^{-1}; $\lambda^{(EtOH)}$: 232 mμ; ε : 13 300.

II. J_{HH} (*trans*) : 12,5 Hz, *cis* : 7 Hz; δ : H_a *trans*, 7,48; *cis*, 6,60; C=O (COOMe) : 1710 cm^{-1}; $\lambda^{(EtOH)}$: 228 mμ; ε : 13 300.

Chauffé en tube scellé à 220°, (I) conduit quantitativement à l'aldéhyde ester (III), résultat d'un réarrangement de Claisen. (III) est énolisé à 50 %.

δ : $\underline{H_a^{(d)}}$, 6,96; $\underline{H_{\text{énol}}^{(d)}}$, 11,33; $\underline{CH_3}$, 3,75.

$J_{H_a-H_{\text{énol}}}$: 13 Hz [en faveur de la forme chélatée (III *e*)].

C=O (III *a*) (COOMe) : 1750 cm^{-1}; C=O (III *e*) (COOMe) : 1720 cm^{-1}, C=C (énol) : 1670 cm^{-1}.

B. Cas des alcools bi-insaturés. — Les alcools α, α'-bi-insaturés, opposés à l'éthoxy-éthène, l'orthoacétate d'éthyle ou l'O-N-acétal de cétène suivant (*b*), conduisent toujours au produit ultime de réarrangement; la réaction est généralement effectuée dans des conditions très douces ([5]).

Ainsi, les énynols (IV) ne permettent pas d'isoler les intermédiaires V.

A = H, OEt, N $(CH_3)_2$

Nous obtenons uniquement les produits (VI) (*cis* et *trans*), l'énergie d'activation étant de l'ordre de 12 à 15 kcal/mole [pour ces chiffres et les températures mises en jeu comparer avec ([6])].

Dans la réaction (*a*), les alcools α, α'-bi-insaturés conduisent toujours à un mélange de produit d'addition (VII) et de produit réarrangé (VIII) (respectivement 2/3, 1/3), E_a serait alors (études en cours) de l'ordre de 20 à 25 kcal/mole. Quelquefois, le produit d'addition se réarrange totalement lors de sa rectification, si la température est suffisante (80 à 90°). Autrement, un court chauffage à 100° permet de réaliser la transposition (VII) → (VIII).

Les aldéhydes esters (VIII) sont énolisés au moins à 60 %.

Nous retrouvons sensiblement le même couplage, 13 Hz, $H_{\text{énolique}}$-H_a, que dans le composé (III *e*). Cette valeur s'accorderait bien avec une forme chélatée telle que (VIII *e*).

La stéréochimie de la transposition (VII) → (VIII) donne des résultats identiques, pour les mêmes raisons (éthynyle axial et équatorial dans l'état de transition pseudo cyclohexanique), à ceux déjà observés ([5]). Les aldéhydes esters (VIII) sont obtenus sous forme *cis* (35 à 40 %) et *trans* (65 à 60 %). Ces pourcentages ont été déterminés sur le méthyle acétylénique ($R = CH_3$) : δ CH_3 (VIII *cis*) : 1,88; (VIII *trans*) : 1,96.

Les rendements en produits d'addition (VII) et aldéhydes esters (VIII) sont excellents.

Le réarrangement est facilement suivi en RMN [δ CH_3OCO : produit d'addition, 3,65; aldéhyde (VIII), 3,76]. Les spectres ultraviolets des produits (VIII) sont caractéristiques : maximums à 228 et 232 (les absorptions des systèmes ène-yne et énol ester se chevauchent), ε de l'ordre de 20 000.

TABLEAU

β-*aldéhydes-esters* (VIII)

R	R′	E (°C/mm Hg)	n_D^{22}	énol %	δ H_a(*cis*)	δ H_a (*trans*)	$\lambda^{(EtOH)}$ (mμ)	ε
H	H	$45/_{0,01}$	1,4877	65	7	7	228	16 600
CH_3	H	$80/_{0,05}$	1,5078	66	7	7	227	20 900
CH_3	CH_3	$80/_{0,05}$	1,5005	50	7,08	7,03	227	16 500

On peut noter en RMN une différence d'environ $0{,}02.10^{-6}$ vers les champs faibles pour le $\underline{CH_3}OCO$ énolique par rapport au $\underline{CH_3}OCO$ aldéhydique.

Un alcool *tertiaire*, le méthyl-3 hexène-1 yne-4 ol-3 conduit, après chauffage du produit d'addition (rendement 70 %), à l'aldéhyde-ester correspondant (IX) :

CHO COOMe IXa ⇌ IXe OMe

$\acute{E}_{0,01}$ 65°; n_D^{23} 1,4880; énol % : 62.

(IX) est apparemment uniquement du type Z. La stéréosélectivité du réarrangement est rétablie grâce au méthyle tertiaire.

Les caractéristiques RMN sont à peu près identiques aux précédentes, compte tenu du méthyle.

Enfin, le pentadiène-1.4 ol-3 (divinylcarbinol) conduit, dans les mêmes conditions, avec un excellent rendement, après chauffage du produit

d'addition (λ 232 mμ ; ε 16 800) à l'aldéhyde-ester (X), énolisé à 44 % seulement (λ 225 mμ ; ε 26 800).

$\acute{E}_{0,01}$ 45° ; n_D^{21} 1,4877.

Tous les produits d'addition ainsi que leurs produits de transposition cristallisent facilement au froid.

(*) Séance du 9 avril 1973.
(1) E. Winterfeld, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 6, 1967, p. 423.
(2) F. Théron et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2994 (et réf. citées).
(3) Pour un réarrangement voisin, *voir* en particulier : N. D. Heindel, *J. Chem. Soc.*, D, 1971, p. 664.
(4) E. Winterfeld, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1952.
(5) P. Cresson, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1382 (et réf. citées).
(6) A. W. Herriot et K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3013.

École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques aspects de la réactivité des homocuprates dissymétriques.* Note (*) de M[lle] **Monique Bourgain**, MM. **Jean Villieras** et **Jean F. Normant**, présentée par M. Henri Normant.

Les homocuprates dérivés d'alcynure cuivreux et d'alkyllithium réagissent sur deux équivalents d'halogénure d'allyle (ou de chlorure d'acide). Nous montrons que chacun des deux équivalents a un rôle bien précis et que l'ényne (ou la cétone acétylénique) alors formée, ne dérive que du second.

Nous avons montré (1) qu'un équivalent d'alkyllithium dissout Bu—C≡C—Cu dans l'éther : par analogie avec la formulation de Gilman (2), nous décrivons selon **1** l'espèce obtenue :

$$\text{Bu—C≡C—Cu} + \text{RLi} \rightarrow \underset{\mathbf{1}}{(\text{Bu—C≡C—Cu—R})\text{Li}}.$$

L'addition de Bu—C≡C—Li à R Cu dissout de même ce dernier, mais le complexe obtenu présente une réactivité totalement différente (3) de **1**, qui pourrait être interprétée à l'aide d'un complexe :

Bu—C ≡ C—Li
(Cu, lié à R, coordonné à la triple liaison)

Nous précisons ici la réactivité de **1** à l'égard des halogénures allyliques et des chlorures d'acide et nous montrons que les mécanismes réactionnels sont différents dans les deux cas.

Réactivité de l'homocuprate 1 vis-a-vis des halogénures allyliques. — L'ényne-1.4 n'est obtenue qu'en présence de deux équivalents d'halogénure allylique,

$$\mathbf{1} + 2\,CH_2{=}CH—CH_2Br \rightarrow \text{Bu—C≡C—}CH_2—CH{=}CH_2 + R—CH_2—CH{=}CH_2.$$

Pour préciser la chronologie des étapes, nous avons opposé successivement deux bromures allyliques différents, à 1 h d'intervalle, à 0°. L'ensemble des résultats permet de proposer le mécanisme suivant :

1[re] *étape :*

$$\text{Bu-C≡C-Cu} + \text{RLi, LiI} \longrightarrow \underset{\mathbf{1}\ (14\ \text{électrons})}{(\text{Bu-C≡C-Cu-R})\text{Li, LiI}}$$

$$\mathbf{1} + CH_2{=}CH\text{-}CH_2Br \longrightarrow \text{Bu-C≡C-Cu, LiI, LiBr} + \underset{\mathbf{3}}{R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2}$$

2e *étape :* L'alcynure forme un hétérocuprate

$$\text{Bu-C}\equiv\text{C-Cu, 2 LiX} \rightleftharpoons (\text{Bu-C}\equiv\text{C-Cu-X})\text{ Li} + \text{LiX}$$

4 (14 électrons)

$$4 + \text{Me}_2\text{C=CH-CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{Bu-C}\equiv\text{C-Cu(X)}(\eta^3\text{-Me}_2\text{C}\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}_2) + 2\text{ LiX}$$

5 — (16 électrons) 6

$$6 \longrightarrow \text{Bu-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2 + \text{CuX, 2LiX}$$

7

L'addition du premier équivalent d'halogénure d'allyle entraîne une abondante précipitation et mène à la formation exclusive d'alcène-1 : **3**. L'absence d'ényne $Bu-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$ montre que cette première étape est beaucoup plus rapide que la deuxième. Il lui correspond probablement un complexe intermédiaire du type allylique à 16 électrons (non isolé) :

$$\text{Bu-C}\equiv\text{C-Cu(R)}(\eta^3\text{-CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}_2)$$

2

évoluant en alcène.

3 est formé avant hydrolyse (vérifié par CPV et infrarouge).

D'autre part, le rendement en ényne-1.4 : **7** obtenu après addition de bromure de γ-diméthylallyle **5** correspond exactement (90 %) au rendement obtenu avec l'hétérocuprate ([4]). (Rappelons qu'en l'absence de sel, l'alcynure ne réagit pratiquement pas.) Les rendements en alcène et en ényne sont équivalents, on ne décèle pas d'alcène dérivé de **5** : $R-CH_2-CH=C(CH_3)_2$.

Il semble logique de conclure que l'homocuprate dissymétrique réagit avec deux équivalents d'halogénure allylique par l'intermédiaire d'un hétérocuprate. (Pour caractériser plus aisément les produits formés, nous avons utilisé les dérivés **1** issus de MeLi, BuLi, hept Li.)

Réactivité de **1** vis-a-vis d'un halogénure allylique puis d'un chlorure d'acide. — L'addition successive à 1 h d'intervalle, à 0°, de bromure d'allyle puis de chlorure de benzoyle à la solution **1** (R = Me) mène de même à **3**. On pourrait penser que l'hétérocuprate **4** alors formé réagirait sur PhCOCl pour engendrer l'ynone **8** : $Ph-CO-C\equiv C-Bu$, comme nous l'avons montré ([3]) (Rdt 86 %) lorsqu'on oppose directement **4**

à Ph—CO—Cl; mais le rendement en **8** n'est ici que de 17 % et montre que l'alcène **3** formé doit inhiber la réactivité de l'hétérocuprate **4** vis-à-vis d'un halogénure d'acyle (et non d'allyle).

Nous avons vérifié que l'addition d'heptène-1 (1 équivalent) à un hétérocuprate (hexynure de cuivre + halogénure de lithium dans l'éther) inhibe bien sa réaction avec un chlorure d'acide (12 % d'ynone au lieu de 86 %).

Nous proposons la formation d'un complexe entre alcène et hétérocuprate, déplacé par un halogénure allylique et non par un chlorure d'acide :

$$\mathbf{4} + R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(Bu{-}C{\equiv}C{-}Cu \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\parallel\!{-}CH_2R \\ \diagdown X \end{matrix}\right) Li$$

complexe à 16 électrons

Réactivité de **1** vis-a-vis des chlorures d'acide. — L'ynone n'est obtenue que si l'on utilise deux équivalents de chlorures d'acide. La réaction globale s'écrit :

$$Bu{-}C{\equiv}C{-}Cu + CH_3Li, LiI + 2\,R'COCl \rightarrow Bu{-}C{\equiv}C{-}CO{-}R' + CH_3COR'.$$

Nous avons opposé successivement deux équivalents de chlorure de benzoyle à 1 h d'intervalle à 0°. Dans ces conditions, on obtient l'ynone **8** avec 71 % de rendement, accompagnée d'acétophénone (30 %). Si le mélange réactionnel est hydrolysé après addition d'un seul équivalent de PhCOCl, le rendement en ynone est nul, et il apparaît au plus 15 % de cétone CH_3COPh : ces résultats montrent que le complexe formé après la première addition (précipité jaune verdâtre) n'évolue pratiquement pas spontanément, mais seulement sous l'influence du deuxième équivalent d'halogénure d'acyle (différence très nette avec le complexe **2**). Nous avons précisé que l'ynone dérive exclusivement du deuxième groupement acyle introduit, en additionnant successivement PhCOCl puis BuCOCl. Nous proposons la séquence suivante :

$$\mathbf{1}\ (R = Me) + PhCOCl \rightarrow \underset{\mathbf{9}}{(Bu{-}C{\equiv}C{-}\underset{Me}{\underset{|}{Cu}},\ PhCOCl)\ Li}$$

$$\mathbf{9} + BuCOCl \rightarrow \underset{\mathbf{10}}{Bu{-}C{\equiv}C{-}CO{-}Bu} + \underset{\mathbf{11}}{(MeCu,\ PhCOCl)\ LiCl}$$

$$\mathbf{11} \rightleftharpoons PhCOMe + \ldots$$

La seule cétone acétylénique formée est **10** (40 %); ici encore la première étape engendre 15 % d'acétophénone, mais il apparaît au plus 10 % d'hexanone-2, lors de la deuxième étape qui est moins sélective.

Nous avons vérifié (5) que l'hétérocuprate issu de MeCu + LiX est peu réactif dans l'éther vis-à-vis des chlorures d'acide (25 % de cétone), ce qui rend compte de la faible évolution de **11**.

Le solide obtenu en fin de réaction après hydrolyse acide semble contenir la majeure partie du groupe PhCO— mis en œuvre, son analyse élémentaire montre la présence de Cl, I, C, H, Cu, son spectre infrarouge une absorption C=O à 1670 cm^{-1} et C_6H_5— à 690 et 760 cm^{-1}. Nous poursuivons l'étude de ce complexe.

En résumé, l'action de deux équivalents de chlorure d'acide sur un homocuprate dissymétrique conduit à une cétone acétylénique, ne contenant que le groupe acyle du deuxième équivalent utilisé.

Réactivité de **1** vis-a-vis d'un chlorure d'acide puis d'un halogénure d'allyle. — L'addition successive à 1 h d'intervalle de chlorure de benzoyle puis de bromure d'allyle à **1** (R = Me) mène à un excellent rendement en ényne (88 %) :

$$1 + \xrightarrow[(2)\ CH_2=CH-CH_2Br]{(1)\ PhCOCl} Bu-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2.$$

On ne décèle pas de trace de Bu—C≡C—CO—Ph et au plus 15 % en MeCOPh : le complexe **9** est donc sélectivement attaqué par un halogénure d'allyle comme par un halogénure d'acyle.

Conclusion. — Cette étude montre que l'attaque d'un homocuprate dissymétrique correspond à une chronologie bien définie et que les intermédiaires évoluent sélectivement. La représentation que nous leur avons donnée reste jusqu'ici très formelle. Nous poursuivons cette étude.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) J. F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2659.
(2) H. Gilmann et J. Straley, *Rec. Trav. chim.*, 55, 1936, p. 821.
(3) M. Bourgain et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 (sous presse).
(4) J. F. Normant, M. Bourgain et A. M. Rone, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 354.
(5) J. F. Normant, *Synthesis*, 2, 1972, p. 63.

M. B., J. N. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments,
E. R. A. 31;

J. V. :
Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,

Tour 44,
4 *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la nature et de la structure des cires de tourbes et d'acides humiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Wilhelm** et **Jean-Michel Bloch**, présentée par M. René Truhaut.

Dans les « cires » extraites d'une tourbe (tourbière d'Allemagne du Nord, horizon A_0), on a pu mettre en évidence par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, des acides gras normaux de C_{16} à C_{34}, et des acides plus complexes de C_{45} à C_{55}.

La présence d'acides gras et d'hydrocarbures a été signalée à plusieurs reprises dans des tourbes d'origines diverses [(1), (2), (3)]. Nous avions indiqué (4) que des cires accompagnent constamment les acides humiques au cours de leur extraction à partir de tourbes.

Nous définissons par cires, selon (5), au sens le plus large du terme, à la fois les cérides et les composés à longue chaîne qui les accompagnent au cours de l'extraction des produits naturels à l'éther ou au chloroforme bouillants. Le rendement est de 7 % de cires à partir de l'acide humique (HHm), et 2,8 % à partir de la tourbe. HHm débarrassé des cires, puis décoloré par l'acide peracétique (6), libère à nouveau 7 % de cires. Il apparaît donc que ces cires font partie intégrante de HHm. Nous déterminerons ultérieurement si les liaisons unissant HHm et les cires sont de véritables liaisons chimiques ou s'il s'agit de phénomènes d'adsorption.

La saponification de la cire par KOH alcoolique N/2 fournit 23 % d'insaponifiable, qui donne une réaction de Liebermann positive. La phase acide (77 %) retiendra plus particulièrement notre attention ici.

Les analyses donnent les résultats suivants : C : 74,9 %; H : 11,1 %; N : traces; O : (par différence) 14 %; absence de soufre et phosphore. Indice d'iode (W *ijs*) : 54. Acidité : 200 méquiv/100 g. Groupements C=O et —OH : moins d'une fonction pour 1000 g. Masse molaire moyenne (tonométrie) : 680. Les résultats ci-dessus manquent de précision à cause de la forte coloration brune du mélange complexe. L'acidité de la cire, rapportée à 100 g d'HHm ($200 \times 14\ \% = 28$), n'intervient dans la capacité d'échange d'HHm (450 méquiv/100 g $\pm$ 30) que dans la limite des erreurs.

Spectre infrarouge (pastilles de KBr, spectrographe IR 457 « Perkin-Elmer ») : Bande très large à 3 420 cm^{-1} (OH liés par liaisons H). 2 960, 2 920, 2 850 cm^{-1} ($-CH_2$ et $-CH_3$). 1710 cm^{-1} (C=O ou COOH). Bande faible et large vers 1640 cm^{-1} (insaturation). 1460, 1375 cm^{-1} (CH_2; $C-CH_3$). Bande large vers 1260 cm^{-1} (C—O et OH). 720 cm^{-1} $(CH_2)_n$. L'examen de ce spectre suggère la présence de fonctions acide, alcool, cétone, greffées sur une longue chaîne. Le spectre infrarouge du sel de baryum montre la disparition presque complète de la bande à 1710 cm^{-1}

et l'apparition d'une bande large à 1580 cm^{-1} ($R-COO^-$). La méthylation conduit au déplacement de la bande à 1710 vers 1740 cm^{-1} et à l'apparition de bandes caractéristiques à 1260, 1200 et 1170 cm^{-1} [7].

Les spectres RMN confirment la structure $-(CH_2)_n-CH_3$ (pic intense à $1{,}25.10^{-6}$ et massif à $0{,}85.10^{-6}$) sans qu'il soit possible d'identifier d'autres protons, sans doute à cause de la longueur de la chaîne.

Le spectre ultraviolet est pauvre en dépit de la coloration.

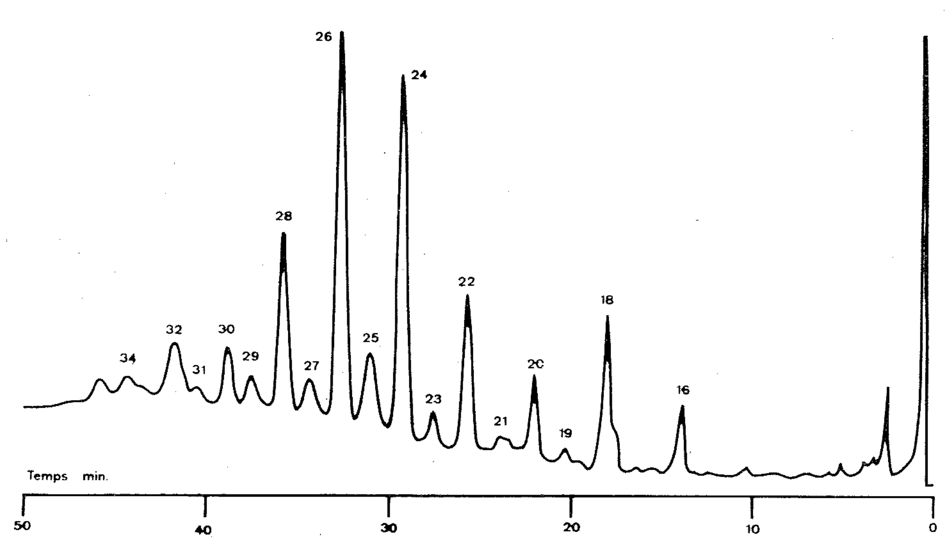


Fig. 1. — Chromatogramme des acides gras. (Chromatographe « Perkin-Elmer » F 30. Colonne 6 ft; 1/8 o. d., SE-30, 5 % sur Chromosorb W. A. W. 80-100. Programmation linéaire de 120 à 280°C, 4°/min. Débit : 20 ml N_2/min.).

Par chromatographie en phase vapeur (CPV) des esters méthyliques, nous avons pu identifier des acides gras normaux de C_{16} à C_{34} (*fig.* 1), et surtout les acides en C_{24} et C_{26} (tétracosanoïque et hexacosanoïque). La confirmation de la structure linéaire de ces acides a pu être obtenue par CPV couplée à la spectrométrie de masse. Les spectres de masse ont été effectués au centre de spectrométrie de masse de la Faculté des Sciences de Strasbourg par M. Teller. Le spectre de chaque pic chromatographique contient les ions caractéristiques de la fragmentation des acides gras saturés linéaires (m/e = 74, 87, 143, M-31, M-43, M) [8] (voir *fig.* 2, le spectre de masse de l'ester de l'acide C_{24}). A l'aide d'un étalon interne, nous pensons que les acides gras identifiés ci-dessus constituent 15 % des acides totaux.

Par chromatographie sur colonne de gel de silice, nous avons pu séparer ce groupe d'acides gras sous forme d'esters méthyliques, par élution avec du benzène. D'autres acides ont également été séparés avec des solvants de plus en plus polaires : ils ont une volatilité insuffisante pour être identifiés

par CPV, à cause de leur masse moléculaire plus élevée ou de la présence de groupements polaires. Nous avons oxydé ce mélange dans l'espoir de réduire la longueur de chaîne, par ozonolyse, hydroxylation par l'acide peracétique et coupure du diol formé par HIO_4, dégradation oxydative

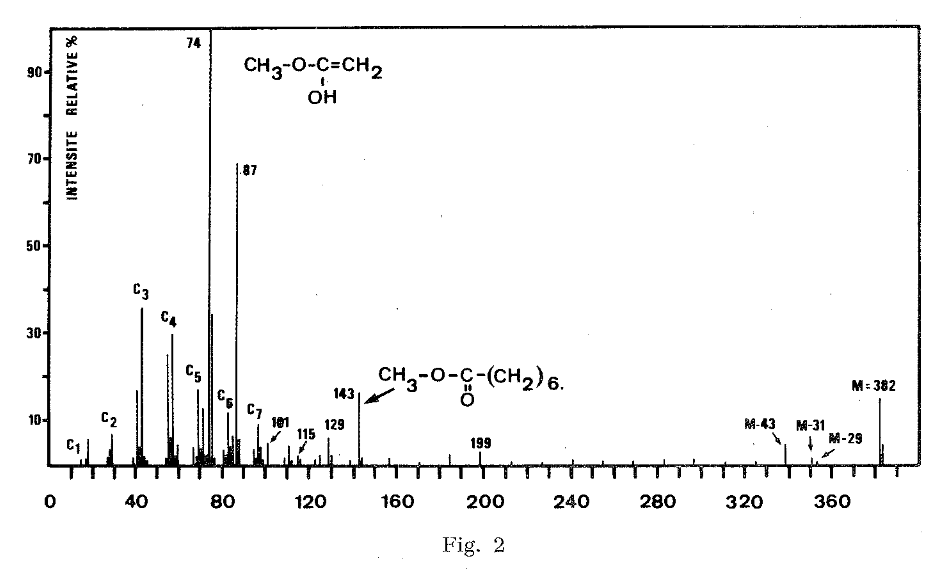


Fig. 2

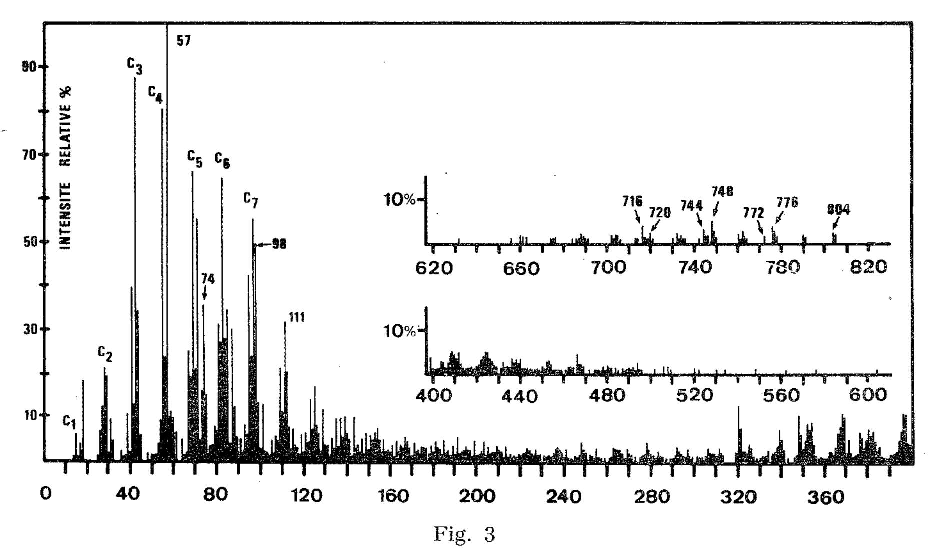


Fig. 3

par HIO_4 en présence de $KMnO_4$. On observe alors une nette diminution de l'indice d'iode et de la coloration. Mais aucun changement n'apparaît dans les chromatogrammes. Cela peut provenir, soit d'une coupure en fin de chaîne, soit de l'ouverture de cycles, soit de l'existence de polymères polaires difficiles à décomposer.

La cire méthylée a également été étudiée par spectrométrie de masse, par introduction directe, la température du dispositif d'introduction étant programmée de 50 à 250°C. Les spectres obtenus correspondent à la volatilisation progressive des esters des acides gras décrits ci-dessus, jusqu'à 185°C. A température supérieure, la complexité des spectres s'accroît avec apparition d'ions ayant des m/e très élevées ($m/e = 720 + 14\,n$) pouvant correspondre à des esters diméthyliques de diacides saturés $C_mH_{2m-2}\,O_4$, avec $m = 47$ à 57. La figure 3 montre le spectre de masse obtenu à 220°C. Ne disposant pas de témoins comparables pour l'instant, nous ne pouvons donner une estimation quantitative de ces composés. Nous tenterons, dans l'avenir, de définir les constituants de ce mélange complexe d'acides gras polyfonctionnels à très longue chaîne, rarement décrits jusqu'ici, qui sont peut-être formés par action de bactéries ou de champignons microscopiques.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) I. A. Breger, *Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
(2) A. Sundgren et coll., *Valtion, Tek. Tutkimuslaitos Julkaisu*, 92, 1965, p. 27.
(3) R. Ikan et coll., *Israël J. of Chem.*, 6, 1968, p. 485-489.
(4) J. M. Bloch, J. C. Hubler, Mme Petit-Sarlotte, R. Meneghel, J. C. Wilhelm, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1030.
(5) *Organic Geochemistry*, G. Eglinton et M. T. J. Murphy ed., p. 581, Springer, Berlin, 1969.
(6) R. Meneghel, C. Petit-Sarlotte, J. M. Bloch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2997.
(7) L. T. Bellamy, *Spectra of complex molecules*, ed. J. Wiley, New York, 1964.
(8) R. Ryhage et E. Stenhagen, chap. 9 dans *Mass Spectrometry of Organic Ions*. F. W. Mc Lafferty, Academic Press, London, 1963.

Laboratoire de Chimie minérale
et analytique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse cryométrique du mécanisme de la syncristallisation en milieu sel fondu.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cryométrie à haute température, déjà intéressante par les données qu'elle offre sur le milieu salin igné [(1), (2)] (énumération de particules dissoutes, structure des complexes en solution, ou classiquement les chaleurs de fusion), voit son intérêt encore accru par le fait qu'elle fournit

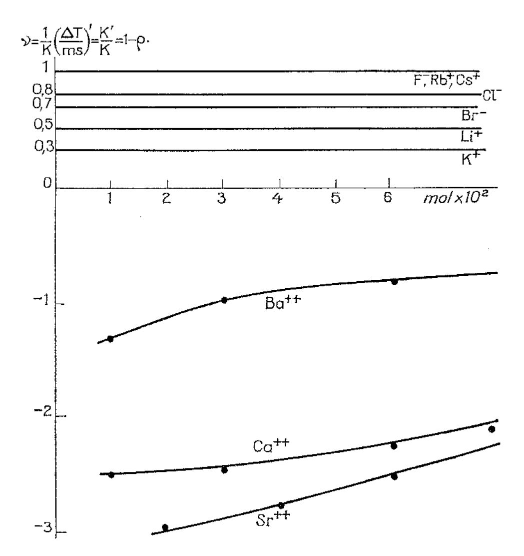


Fig. 1. — Ions simples.
Il existe deux types d'ions :
(*a*) ceux pour lesquels ρ est constant; (*b*) ceux pour lesquels ρ varie.

de précieux renseignements sur la syncristallisation. Elle donne en particulier le rapport des concentrations du corps dissous dans les deux phases et les variations de ce rapport suivant les conditions expérimentales.

Cette étude repose sur la relation fondamentale de Van't Hoff qui s'écrit pour une seule particule dissoute étrangère au solvant :

$$K' = K(1-\rho) = \left(\frac{\Delta T}{m_s}\right)',$$

où K′ représente la « pseudo-constante » donnée par la particule syncristallisable; K étant la véritable constante cryométrique ([2]), $\rho = n_K/n_L$ représente le rapport des concentrations du soluté dans le solide (n_K) et le liquide (n_L). ΔT est la dépression thermique, m_s la molarité.

Il était intéressant à la lumière de ces données de compléter les résultats obtenus par nous-mêmes ([4]) et plus récemment par Delbove ([3]), résultats que nous avons voulu contrôler et considérer sous de nouveaux aspects.

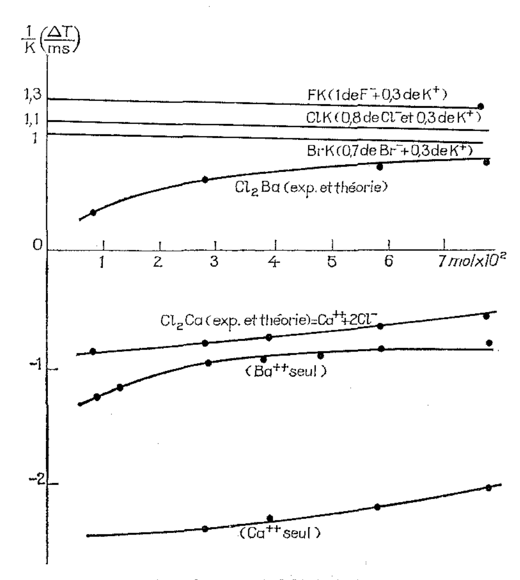


Fig. 2. — Additivité.
La courbe cryométrique du sel est la somme arithmétique de chacune des courbes des ions composants.

Ils ont été obtenus à partir de solutions dans Na_2SO_4 (dont on connaît l'aptitude à donner un tel phénomène [([5]), ([6])]) de substances apportant soit :

a. un seul type d'ion dissous étranger au solvant, soit du cation par dissolution du sulfate, soit de l'anion par dissolution du sel de sodium correspondant;

b. deux types d'ions étrangers par dissolution d'une molécule (halogénures alcalins et alcalino-terreux, oxydes alcalino-terreux).

1. Résultats donnés par un seul ion étranger. — *Voir* la figure 1, où les résultats sont donnés en notant en abscisses la molarité et en ordonnées

$$\nu = \frac{1}{K}\left(\frac{\Delta T}{m_s}\right)' = \frac{K'}{K} = 1 - \rho,$$

représentant le nombre de particules « apparent », donné par un ion dissous étranger au solvant.

1° Les ions halogénés et les ions alcalins donnent des horizontales (ν est constant) :

$$\nu_{Cl^-} = 0{,}8, \qquad \nu_{Br^-} = 0{,}7, \qquad \nu_{K^+} = 0{,}3, \qquad \nu_{Li^+} = 0{,}5.$$

[Ce fait se retrouve pour les oxydes et fluorures dissous dans les fluorures alcalino-terreux ([3]).]

Cela signifie que le rapport ρ des concentrations est constant, ν est constant (avec $\rho < 1$) donc que la teneur dans le cristal est proportionnelle

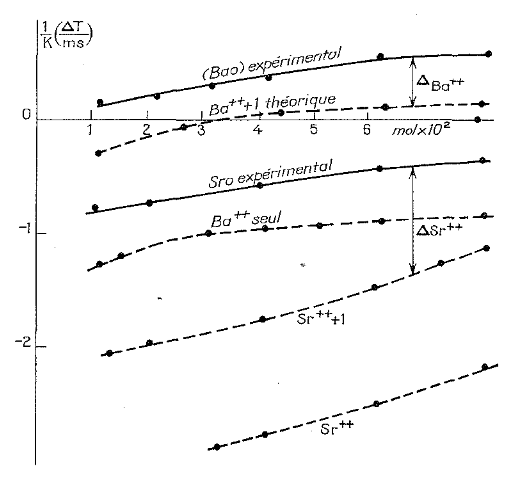


Fig. 3. — Non-additivité.

La valeur de $1/K\,(\Delta T/m_s)'$ donnée par OBa (OSr) est supérieure à la valeur théorique maximale Ba^{++} (Sr^{++}) + 1 attribuable à $Ba^{++} + O^{=}$ ($Sr^{++} + O^{=}$) dans le cas où $O^{=}$ donne sa valeur maximale égale à l'unité.

(Les Δ représentent le décalage entre la courbe réelle et la somme théorique.)

à la teneur dans le liquide. Nous pourrions appeler cela une syncristallisation idéale.

2° Les ions alcalino-terreux (sous forme de sulfates) révèlent une constante cryométrique K′ négative ($\rho > 1$), mais en outre ρ varie avec la molarité comme le montre la croissance de la courbe

$$\frac{1}{K}\left(\frac{\Delta T}{m_s}\right)' = f(m_s) \quad (\text{voir } \textit{fig. } 1).$$

Ce fait nouveau soulève diverses hypothèses parmi lesquelles, outre celle d'une relation entre la solubilité dans le cristal et la structure de la solution, celle d'une légère variation des paramètres cristallographiques de la phase solide. Certes la cryométrie ne peut résoudre ces problèmes, mais elle a tout au moins le mérite de susciter des travaux ultérieurs.

2. Mélanges d'ions (voir *fig.* 2 et 3). — Les résultats sont notés en portant en ordonnées la valeur $1/K\,(\Delta T/m)$ représentant le nombre total « apparent » des particules dissoutes étrangères au solvant.

Nous avons observé les cas suivants :

a. Halogénures alcalins et chlorures alcalino-terreux. — Il existe une additivité (*fig.* 2) dans toute la zone de molarité étudiée pour tous les halogénures alcalins et les chlorures alcalino-terreux, c'est-à-dire que la dépression thermique molaire limite obtenue pour l'ensemble des deux ions est la somme des dépressions thermiques molaires données pour chaque ion considéré isolément, les valeurs de ρ pour chaque ion restant inchangées.

Ceci signifie que les ions dissous cristallisent d'une manière indépendante les uns des autres, les molécules passant en phase solide étant évidemment le sulfate métallique, d'une part, l'halogénure de sodium d'autre part.

b. Oxydes alcalino-terreux. — Il n'existe pas d'additivité même à la limite de dilution infinie (*fig.* 3) pour ces oxydes de Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}.

Cela est d'autant plus remarquable qu'ils sont certainement dissociés comme le suggère leur étude dans divers solvants halogénés. En particulier l'oxyde de baryum l'est certainement à toute dilution dans le domaine de concentration que nous étudions [(7), (8), (9)] et l'on pourrait s'attendre à un résultat identique aux précédents; or la variation thermique molaire limite donnée par OBa est différente car supérieure à la variation thermique donnée théoriquement par additivité, quelle que soit toute valeur possible même égale à l'unité (valeur maximale) que pourrait donner un ion $O^{=}$ seul (nous n'avons pu jusqu'à présent pour des raisons techniques établir cette valeur caractéristique). Les valeurs des coefficients ρ pour chaque ion ont donc varié.

Il faut donc admettre que même au voisinage de la limite de dilution infinie, les syncristallisations des ions $O^{=}$ et Ba^{++} en présence ne sont pas indépendantes les unes des autres même lorsque la substance est totalement dissociée.

Ce fait s'explique, à notre sens, par une syncristallisation de la molécule à l'état de molécule entière.

(*) Séance du 12 mars 1973.

(1) *Voir* G. Petit et C. Bourlange, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 937; 273, série C, 1971, p. 1065 et 1156.
(2) G. Petit, *La cryométrie à haute température*, Masson, Paris, 1965.
(3) Fr. Delbove, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1966 (*Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6307).
(4) G. Petit, *Colloque des Hautes températures du C. N. R. S.*, mai 1954.
(5) Calcagni, *Atti. Accad. Lincey*, 71, 1912, p. 240.
(6) Le Chatelier, *Comptes rendus*, 123, 1896, p. 746.
(7) Harrison, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris, 1956.
(8) Ali Seyyedi, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1962.
(9) Ngo Nuang, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.

Laboratoire de Thermodynamique du milieu salin, Université de Paris VI,
Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Estimation des énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines des métaux de transition.* Note (*) de M. **My Le Van**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines des métaux de transition sont estimées à partir des énergies réticulaires; ces dernières sont calculées à l'aide de la formule de Kapustinskii-Yatsimirskii. L'ordre de grandeur — une quarantaine de kilocalories pour chacune des liaisons — confirme la faiblesse des liaisons métallo-hydrines par rapport aux liaisons métallo-hydroxyliques.

Nous avons signalé dans les Mémoires précédents [1] qu'on peut attribuer une enthalpie de l'ordre de 13 n kcal à une déshydratation suivante, ramenée aux conditions normales :

$$X.n\,H_2O_{(s)} = X_{(s)} + n\,H_2\,O_{(g)},$$

s et g indiquant les états solides et gazeux des composés. Ces résultats sont récemment confirmés par les travaux de Gorbunov [2] et de Grindstaff et Forgel [3]. Ces derniers ont fait remarquer que la valeur de 13 n kcal est très proche de l'enthalpie de sublimation de la glace et révèle notamment, en dehors de la faiblesse relative des liaisons de l'eau dans les hydrates, un changement peu important de l'entourage structural durant la déshydratation.

On peut avoir une idée intuitive de cette faiblesse en considérant les températures de déshydratation qui sont relativement basses dans la majorité des cas. Il serait intéressant d'avoir un ordre de grandeur des forces de liaison métal-eau dans certains composés ioniques. Une estimation indirecte des énergies métallohydrines peut être faite à partir des énergies réticulaires, en utilisant les cycles thermochimiques suivants :

$$MA.n\,H_2O_{(s)} = MA_{(s)} + n\,H_2O_{(g)}, \quad \Delta H_{\text{dés}} = 13\,n\ \text{kcal};$$

$$MA.n\,H_2O_{(s)} = H\,(H_2O)^{2+}_{n\,(g)} + A^{2-}_{(g)}, \quad U_1;$$

$$MA_{(s)} = M^{2+}_{(g)} + A^{2-}_{(g)}, \quad U_2;$$

$$H\,(H_2O)^{2+}_{n} = M^{2+}_{(g)} + n\,H_2O_{(g)}, \quad D;$$

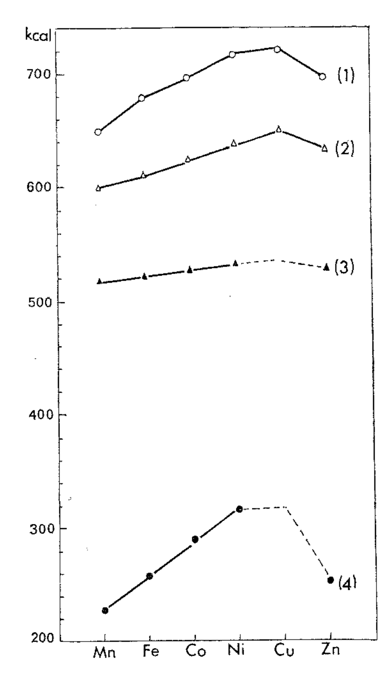
MA représentant un composé métallique divalent; U_1 et U_2, les enthalpies réticulaires des sels hydratés et anhydres; D, l'énergie de dissociation de l'ion métallo-hydrine. On voit que

$$D = \Delta H_{\text{dés}} - U_1 + U_2. \quad (1)$$

L'énergie réticulaire peut être évaluée à l'aide d'une des formules semi-empiriques de Kapustinskii ([4]) :

(2)
$$U = \frac{287,2\,\nu\, z_A z_C}{r_A + r_C}\left(1 - \frac{0,345}{r_A + r_C}\right),$$

dans lesquelles ν représente le nombre d'ions dans la molécule c'est-à-dire dans sa formule la plus simple); z_A et z_C, r_A et r_C, respectivement les charges et les rayons de l'anion et du cation; U étant exprimée en kcal/mole. Yatsimirskii [([5]), ([6])] propose, lorsque les rayons ioniques ne



(1) Enthalpies d'hydratation des ions (19).
(2) Énergies réticulaires des chlorures anhydres (18).
(3) Énergies réticulaires des oxalates dihydratés.
(4) Enthalpies normales de formation des ions métallo-dihydrines gazeux.

sont pas connus, de remplacer la somme $r_A + r_C$ de la relation (2) par la distance interionique r_m, déterminée à l'aide de l'équation

$$r_m = 11,85\left(\frac{M}{nd\,10^3}\right)^{1/3},$$

où M, d, n symbolisent respectivement la masse molaire, la masse volumique et le nombre d'ions de la molécule. Soulignons tout de suite le caractère approché de la formule de Kapustinskii-Yatsimirskii qui, si elle fournit des résultats proches des valeurs expérimentales dans le cas des

sels à caractère ionique pur, présente par contre des écarts de l'ordre de 10 % pour les sels à caractère covalent partiel marqué, comme par exemple les sels anhydres des métaux de transition ([5]). Waddington ([7]) lui reproche également de fournir des valeurs souvent inférieures aux valeurs correctes. Cependant, quand on ne dispose pas de toutes les données nécessaires à un calcul classique ou à la résolution par les cycles de Born-Haber, la formule de Kapustinskii-Yatsimirskii permet d'avoir un ordre de grandeur satisfaisant, surtout lorsque l'évaluation des énergies de dissociation D fait appel, d'après l'équation (1), à une différence de deux énergies réticulaires calculées d'après la même méthode.

TABLEAU

MC_2O_4	d (*)	d (**)	r_m (A) (*)	r_m (A) (**)	U (*)	U (**)	D_1	D_2 ([10])	$\Delta H^0_{f\,M(H_2O)_2^{2+}{}_g}$ (kcal)
M = Mn...	2,25	2,43	4,04	3,60	520	577	83	(190)	231
Fe....	2,28	2,82	4,03	3,49	521	593	98	196	255
Co....	2,44	2,90	3,97	3,48	528	595	93	184	291
Ni....	2,47	2,88	3,95	3,49	531	593	88	182	317
Cu....	–	–	–	–	–	–	–	(145)	–
Zn....	2,54	(3,18)	3,96	3,53	529	588	84	(150)	240

(*) Sels dihydratés.

(**) Sels anhydres.

D_1, énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines (ordre de grandeur), en kilocalories.

D_2, énergies de la réaction (298 K) : $M(OH)_{2(g)} = M_{(g)} + 2\,OH_{(g)}$.

( ) Valeurs estimées.

Nous nous bornons, dans ce travail, à la liaison métal-coordinats des ions métallo-dihydrines. Dans le tableau sont reproduites les valeurs relatives aux oxalates dihydratés des métaux de la première série de transition dont la structure cristalline a été récemment déterminée [([8]), ([9])]. Les densités théoriques des hydrates sont calculées à partir des données paramétriques de ces travaux; celles des sels anhydres ont été déterminées par nous-mêmes ou prélevées des différentes compilations. Les énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines D_1 semblent être voisines les unes des autres pour la série de métaux considérée, et on peut admettre avec une bonne approximation, les deux liaisons métal-eau étant équivalentes dans le même édifice cristallin ([8]), que l'énergie de chaque liaison est de l'ordre de 45 kcal. Les calculs précédents, appliqués aux dihydrates des halogénures ou des autres oxysels des métaux de transition, conduisent au même ordre de grandeur.

Il serait également intéressant de comparer ces énergies à celle des liaisons métallo-hydroxyliques (tableau). Ces dernières varient de 70

à 80 kcal ([10]). La plus grande solidité des liaisons M—OH se manifeste ainsi dans la pyrolyse des hydrates basiques, la déshydroxylation ayant lieu à des températures supérieures à celles de la déshydratation ([11]). La variation, en fonction du nombre atomique des éléments, des enthalpies de formation des ions métallohydrines (tableau et *fig.*) et des énergies réticulaires estimées, présente des allures identiques aux chaleurs d'hydratation ([12]) et vérifie ainsi la théorie de la stabilisation par les champs de coordinats.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) M. Le Van, *Thèse Sc. Phys.*, Marseille, 1968; *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 579.

(2) L. V. Gorbunov, *Zh. Fiz. Khim.*, 45, 1971, p. 1626.

(3) W. K. Grindstaff et N. Fogel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 1476.

(4) A. F. Kapustinskii, *Trudy Mosk. Khim.*, Teknol. inst. im D. I. Mendeleeva, 1956, p. 3; *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 5, 1943, p. 59.

(5) K. B. Yatsimirskii, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 2019; *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1947, p. 453; *Ibid*, 1948, p. 398 et 590; *Quart. Rev.* (London), 10, 1956, p. 283.

(6) K. B. Yatsimirskii et A. F. Kapustinskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 19, 1949, p. 219.

(7) T. C. Waddington, *Advances in inorganic Chemistry and radiochemistry*, édit. Emeleys and Sharpe, Academic Press Inc., New York, 1959, p. 158.

(8) R. Deyrieux, C. Berro et A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 25.

(9) H. Schmittler, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9, 1967, p. 445.

(10) D. D. Jackson, *Nat. Bur. Stand.*, UCRL 51137, 8 décembre 1971.

(11) M. Le Van, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1962.

(12) P. George et D. S. Mac Clure, *Progress in Inorganic Chemistry*, I, edit. F. A. Cotton, Interscience Publ. Inc., New York, 1959.

Laboratoire
de Chimie physique
du Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13288 Marseille-Cedex 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la solvatation ionique dans les mélanges eau-acétonitrile.* Note (*) de Mme **Colette Moreau** et M. **Gérard Douheret**, présentée par M. Ivan Peychès.

Les relations entre les particules chargées en solution et leur environnement varient en fonction de l'état physico-chimique de ce dernier.

Ces variations sont généralement caractérisées par des grandeurs dites « coefficients de solvatation » ou « de milieu », car on considère le plus souvent seulement les variations d'origine chimique du milieu. Nous avons essayé d'adapter ceci à des changements d'ordre physique [1] et en particulier essayé de nous rendre compte de l'influence des variations de température [2]. Dans ces deux cas, il y a coïncidence en ce qui concerne la définition des coefficients de transfert.

Pour accéder aux contributions ioniques individuelles, comme il est impossible de mesurer la différence de potentiel interne des deux phases, il y a lieu d'introduire des hypothèses extrathermodynamiques. Mais, la nature variée de ces hypothèses conduit à des résultats fort dispersés, donc peu fiables.

Or, le recours aux grandeurs dites « paramètres de transfert » rend inutile l'emploi de telles approximations. Par contre, on doit tenir compte des caractéristiques spécifiques de la cellule galvanique concernée. De ce fait, des termes additionnels interviennent dans leur expression ce qui les empêche d'être assimilés en toute rigueur aux coefficients de transfert. Les conditions opératoires doivent être choisies de manière à ce que ces termes aient l'incidence la plus faible possible sur l'ordre de grandeur du phénomène mesuré.

Nous nous sommes proposé d'étudier la solvatation de l'ion hydrogène dans les milieux eau-acétonitrile à différentes températures. Ceci fait suite aux travaux déjà effectués au Laboratoire sur les systèmes hydroorganiques, en majorité eau-solvant protique [3]. Le cosolvant organique étant ici dipolaire aprotique nous permettra une comparaison et une complémentarité.

On utilise la cellule galvanique :

Électrode de verre	Solution contenant les ions H^+	Électrode de référence au calomel saturé à jonction saline aqueuse

Le paramètre de transfert $({}^tD_g)_H$ relatif à l'ion d'hydrogène représente la différence entre le pH de la solution considérée par rapport à l'état de référence dans le solvant mixte et le pH correspondant quand l'état de référence est l'eau.

La solution tampon est une solution dans l'eau de phtalate acide de potassium 0,05 M de pH = 4,008 à 25°C.

Les tensions électriques ont été mesurées au moyen d'un millivoltmètre « SOLEA ARIES » permettant d'apprécier ± 0,1 mV, combiné à une imprimante « OLYMPIA » et une boîte de commutation automatique. L'évolution du système est suivie à l'aide d'un enregistreur « SOLEA EPL IA » qui permet de repérer avec précision la stabilisation.

TABLEAU

Valeurs de $({}^{t}D_{g})_{H}$ *à* 25°C *dans les différents solvants eau-acétonitrile, en fonction de* $p^{S}A_{H}$, pH *de la solution (état de référence dans le solvant* X_S).

X_S	$p\,({}^{S}A_{H})$	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	$({}^{t}D_{g}^{0})_{H}$ (*)
0	....	—0,005	$-0{,}01_5$	—0,02	—0,02	$-0{,}02_5$	$-0{,}02_5$	$-0{,}02_5$
20	....	$+0{,}04_5$	+0,07	$+0{,}06_5$	$+0{,}06_5$	+0,06	+0,06	+0,06
40	....	+0,20	$+0{,}21_5$	+0,23	$+0{,}23_5$	$+0{,}23_5$	+0,24	$+0{,}24_5$
60	....	+0,44	+0,46	$+0{,}47_5$	$+0{,}48_5$	$+0{,}49_5$	+0,50	$+0{,}50_5$
80	....	+0,96	+1,01	$+1{,}04_5$	$+1{,}07_5$	+1,09	$+1{,}09_5$	+1,10

(*) Valeurs extrapolées à dilution infinie.

— Les valeurs de $({}^{t}D_{g})_{H}$ sont données avec une précision moyenne voisine de ± 0,02 :

± 0,01 pour les forces ioniques élevées
± 0,03 pour les forces ioniques faibles.

— On considère que HCl est totalement dissocié.

— On utilise des solutions d'acide chlorhydrique diluées (10^{-2} à 10^{-4} M) et fraîchement préparées de manière à écarter toute possibilité d'une hydrolyse éventuelle du nitrile.

La stabilité dans le temps de ces solutions d'acide chlorhydrique dans l'acétonitrile a d'ailleurs été vérifiée.

D'après la définition des paramètres de transfert et compte tenu de l'intégration de l'équation permettant le calcul des tensions interfaciales, on accède à la relation suivante :

$$({}^{t}D_{g})_{H} \approx {}^{t}G_{H}\,(1 + t_{H}) + {}^{t}G_{K}\,t_{K} - {}^{t}G_{Cl}\,[t_{Cl\,(HCl)} + t_{Cl\,(KCl)}].$$

— Selon l'hypothèse émise par Gaboriaud [1], nous assimilons ${}^{t}G_{K}$ à ${}^{t}C_{Cl}$.

— L'expérience montre également que t_K et t_{Cl} sont très voisins et (on le suppose) restent constants de part et d'autre de l'interface.

Par conséquent, après développement et simplification de l'expression ci-dessus on a

$$({}^{t}D_{g})_{H} = {}^{t}G_{H} + {}^{t}G_{H}\,t_{H} - {}^{t}G_{K}\,t_{K}.$$

On peut admettre que la quantité $'G_H t_H - 'G_K t_K$ est faible devant $'G_H$ et en déduire

$$('D_g)_H \approx 'G_H.$$

— Si $('D_g)_H$ est positif, l'ion hydrogène est moins solvaté dans le solvant considéré que dans l'eau.

— Si $('D_g)$ est négatif, l'ion hydrogène est plus solvaté dans le solvant considéré que dans l'eau.

En conséquence, nous pouvons déduire des valeurs obtenues que l'ion hydrogène est moins solvaté dans les mélanges considérés que dans l'eau.

Dans le cas des mélanges eau-acétonitrile, la courbe représentative de $('D_g)_H$ en fonction de la fraction molaire en acétonitrile est différente de celles concernant les solvants tels que eau-DMSO, eau-DMF, eau-alcool, etc. ([3]).

On n'observe pas ici de minimum.

Dès le départ, $('D_g)_H$ augmente en fonction de la fraction molaire en acétonitrile, puis la courbe s'infléchit légèrement aux environs de $x_{ACN} = 0{,}2$, pour croître ensuite de plus en plus vers les milieus riches en constituant organique.

Cela tendrait à prouver qu'il est peu probable qu'intervienne ici le phénomène de stabilisation de la structure aqueuse pour les mélanges à forte teneur en eau, observé dans le cas des systèmes eau-alcool par exemple.

L'irruption du solvant dans la structure tétraédrique de l'eau provoquerait plutôt une désassociation.

Puis, lorsque la fraction molaire en acétonitrile augmente, on peut considérer que ce dernier agit plutôt comme un diluant et qu'il y a instauration d'un nouvel ordre dimensionnel.

Des travaux actuellement en cours ont pour but de déterminer ces mêmes paramètres de transfert à d'autres températures (5, 15, 35°C) de manière à essayer de mieux connaître ces milieux eau-acétonitrile, entre autres par détermination des composantes enthalpiques et entropiques $('D_h)_H$ et $('D_s)_H$.

(*) Séance du 16 avril 1973.

([1]) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2984 et 1970, p. 2093.
([2]) P. Letellier, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 973.
([3]) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 513 et 3122.
([4]) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1925.

Laboratoire
de Chimie générale,
Université de Clermont-Ferrand,
Complexe scientifique des Cézeaux,
24, *avenue des Landais,*
B. P. n° 45, 63170 *Aubière.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Spectrographie de résonance magnétique nucléaire et stabilités relatives des complexes formés par les halogénoboranes et les halogénures mixtes de bore avec la triméthylphosphine.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laussac**, **Gérard Jugie**, **Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

Dix composés d'addition appartenant aux séries $L \rightarrow BH_nCl_{3-n}$, $L \rightarrow BH_nBr_{3-n}$ et $L \rightarrow BCl_nBr_{3-n}$ [avec $L = (CH_3)_3P$] ont été examinés dans le but de confronter l'évolution des paramètres caractérisant leurs spectres de RMN (^1H, ^{11}B, ^{31}P) avec celle de leur stabilité thermodynamique. Une corrélation n'est envisageable qu'entre cette dernière grandeur et le déplacement des protons $P—C\underline{\underline{H}}_3$.

Dans le cadre de l'utilisation de la RMN dans l'étude des composés de coordination, un intérêt tout particulier [(1), (2), (3)], a été porté à la constante de couplage J^1_{B-P} qui, dans les composés $X_1X_2X_3P \rightarrow BH_3$, constitue une propriété intrinsèque de la liaison de coordination.

Comme il est, par ailleurs (3) établi que cette constante est positive dans tous les complexes où intervient la liaison $P \rightarrow B$, il n'est pas étonnant que plusieurs auteurs aient recherché les possibilités d'une corrélation entre l'évolution de sa valeur absolue et celle de la stabilité des complexes. C'est pour compléter les résultats déjà obtenus à cet égard que nous avons envisagé les complexes $(CH_3)_3P \rightarrow BH_nCl_{3-n}$, $(CH_3)_3P \rightarrow BH_nBr_{3-n}$ et $(CH_3)_3P \rightarrow BCl_nBr_{3-n}$ dans lesquels, contrairement aux exemples mentionnés dans la littérature [(1), (2), (3)], c'est l'environnement de l'accepteur (bore) qui est progressivement modifié.

Les valeurs des divers paramètres RMN sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

Paramètres déduits de l'analyse des spectres de RMN (^{11}B; ^{31}P et ^1H).

Composés	$\delta^{11}B$ (10^{-6})	mult.	J^1_{B-H} (Hz)	J^1_{B-P} (Hz)	$\delta^{31}P$	δ^1_H $(P—C\underline{\underline{H}}_3)$ (10^{-6})	$J^2_{P-CH_3}$ (Hz)
$L = (CH_3)_3P$	–	–	–	–	—179	0,98	2,1
$L \rightarrow BH_3$	—37,0	8	96	63	—115	1,30	10,4
$L \rightarrow BH_2Cl$	—17,5	6	111	88	—123	1,39	11,0
$L \rightarrow BHCl_2$	— 5,5	3	130	130	—129	1,46	11,7
$L \rightarrow BCl_3$	+ 3,0	2	–	170	—127	1,58	12,1
$L \rightarrow BH_2Br$	—22,5	6	113	89	—126	1,45	10,7
$L \rightarrow BHBr_2$	—15,0	3	131,5	131,5	—130	1,56	11,8
$L \rightarrow BBr_3$	—14,0	2	–	159	—125	1,65	12,4
$L \rightarrow BHBrCl$	— 9,0	3	132	132	—129	1,51	11,6
$L \rightarrow BBrCl_2$	— 2,0	2	–	165	—123	1,61	11,8
$L \rightarrow BBr_2Cl$	— 8,0	2	–	161	—126	1,63	12,2

Le nombre trop restreint de données thermodynamiques ne permet pas de préciser l'ordre des affinités manifestées à l'égard de $(CH_3)_3P$ par l'ensemble des acides de Lewis envisagés ici. On sait cependant [(4), (5)] que les stabilités des composés « symétriques » s'ordonnent suivant :

$$L.BF_3 < L.BH_3 < L.BCl_3 \quad \text{avec} \quad L = (CH_3)_3P$$

En outre, en se fondant sur le fait que BBr_3 déplace BCl_3 du complexe $L.BCl_3$, on peut estimer que $L.BCl_3 < L.BBr_3$. Il est en effet généralement admis que l'ordre de stabilité déduit des réactions de déplacement c'est-à-dire fondé sur des différences d'énergie libre ne diffère pas, dans la chimie du bore, de l'ordre découlant de mesure d'enthalpie (6).

Il apparaît alors immédiatement que cette séquence n'est pas reflétée par l'évolution de la constante de couplage J^1_{B-P} dont la valeur augmente de $L.BH_3$ (63 Hz) à $L.BBr_3$ (159 Hz) et à $L.BCl_3$ (170 Hz). Tout au plus peut-on admettre qu'il existe une corrélation entre J^1_{B-P} et la stabilité à l'intérieur de chacune des familles $L.BH_nCl_{3-n}$ et $L.BH_nBr_{3-n}$.

Il n'en est que plus intéressant de remarquer que le déplacement des protons $P-CH_3$ présente au contraire une évolution :

$$L.BH_3 < L.BH_2Cl < L.BH_2Br \simeq L.BHCl_2 < L.BHBrCl$$
$$< L.BHBr_2 \simeq L.BCl_3 < L.BBrCl_2 < L.BBr_2Cl < L.BBr_3$$

qualitativement semblable à l'ordre des stabilités attribuables aux différents composés et qui, en particulier, tendrait à confirmer la prééminence de BBr_3 sur BCl_3. Cette prééminence des composés bromés sur leurs homologues chlorés semble se manifester également au niveau de la constante de couplage J^1_{B-H} dans les composés $L.BH_2X$ et $L.BHX_2$ (X = Br ou Cl) et de $J^2_{P-C\underline{H}_3}$ dans les composés symétriques $L.BH_3$, $L.BCl_3$ et $L.BBr_3$.

Les variations des autres paramètres RMN sont plus difficiles à rationaliser. Il en est ainsi plus particulièrement des déplacements $\delta^{11}B$ et $\delta^{31}P$ dont la contribution paramagnétique est essentielle. Certains auteurs (7) ont considéré la quantité $\Delta\delta^{11}B = [\delta^{11}B \text{ (complexe)} - \delta^{11}B \text{ (acide libre)}]$ comme un critère d'acidité des acides de Lewis du bore vis-à-vis d'une base donnée.

Compte tenu des valeurs attribuables aux acides libres ($\delta^{11}B = 57.10^{-6}$ pour BH_3 (8), 4,3 pour BH_2Cl (9), 7 pour $BHCl_2$ (9), 47 pour BCl_3 (10), 39 pour BBr_3 (10), 43 pour BBr_2Cl (11) et 46 pour $BBrCl_2$ (11)), $\Delta\delta^{11}B$ varie suivant :

$$L.BH_3 > L.BBr_3 > L.BBr_2Cl > L.BBrCl_2 > L.BCl_3 > L.BH_2Cl > L.BHCl_2$$

et semblerait devoir rendre compte de l'évolution de la stabilité dans la série $L.BCl_nBr_{3-n}$ mais non dans les séries $L.BH_nCl_{3-n}$ et $L.BH_nBr_{3-n}$.

En conclusion nous retiendrons essentiellement que, parmi les divers paramètres RMN, seule la constante d'écran des protons $P-C\underline{H}_3$ évolue

comme la stabilité thermodynamique de l'ensemble des complexes envisagés ici. Il n'en est pas ainsi pour la constante de couplage J^{1}_{B-P} dont la validité comme critère de stabilité paraît, une fois encore [(1), (2), (3)], limitée. Cette conclusion apparait d'ailleurs comme naturelle puisque comme cela a déjà été signalé à plusieurs reprises (12) la formation de tels complexes ne peut être analysée uniquement au niveau de la liaison donneur-accepteur parce qu'elle affecte le bloc donneur et le bloc accepteur dans leur ensemble.

Partie expérimentale. — Le mode d'obtention des différents complexes étudiés a été décrit par ailleurs (13). Nous devons noter néanmoins que, dès la température ambiante, le tribromure de bore déplace complètement le trichlorure dans le complexe $L.BCl_3$:

$$(CH_3)_3P.BCl_3 + BBr_3 \rightarrow (CH_3)_3P.BBr_3 + BCl_3$$

Nous avons pu suivre aisément cette évolution en résonance du bore 11.

Les déplacements chimiques déterminés à partir d'étalons internes (TMS) et externes $[(C_2H_5)_2O.BF_3$ et $P_4O_6]$ sont comptés positivement quand ils correspondent à une évolution vers les valeurs plus faibles du champ.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) R. Foester et K. Cohn, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 2590.
(2) R. W. Rudolph et C. W. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6821.
(3) A. H. Cowley et M. C. Damasco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6815.
(4) W. A. G. Graham et F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 164.
(5) D. E. Young, G. E. Mc Achran et S. G. Shore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4390.
(6) T. D. Coyle et F. G. A. Stone, *Progr. Boron Chem.*, 1, 1970, p. 83.
(7) P. N. Gates, E. J. Mc Lauchlan et E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1445.
(8) H. Nöth et H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1049.
(9) D. J. Pasto et P. Balasubramaniyan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 295.
(10) T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams et I. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1533.
(11) P. N. Gates, E. F. Mooney et D. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3511.
(12) F. Gallais, Ph. de Loth et J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967; p. 363; C. Aslangul, A. Veillard, R. Daudel et F. Gallais, *Théor. Chim. Act.*, 23, 1973, p. 211, et *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 33.
(13) G. Jugie, J. P. Laussac et J. P. Laurent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3455.

Laboratoire
de Chimie de Coordination,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La réaction thermique du méthyl*-3 *pentène*-2 cis *vers* 500°C. Note (*) de MM. **Yvon Gousty**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* entre 460 et 530°C, à faible avancement. Les produits primaires principaux de la réaction sont le *méthane* et l'*isoprène* en quantités sensiblement égales, et le *diméthyl*-2,3 *butène*-1. Les caractéristiques cinétiques (ordre et énergie d'activation) de formation de ces produits, à faible avancement, sont déterminées et un mécanisme radicalaire en chaînes est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux. Enfin, les constantes de vitesse de plusieurs processus élémentaires sont évaluées.

Nous avons étudié la réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis*, afin de déterminer *ses caractéristiques chimiques et cinétiques à faible avancement*. Nous avons utilisé un montage statique à volume constant et des récipients en « pyrex ». Le méthyl-3 pentène-2 *cis* employé avait une pureté de 99,9 mole %.

Le but de la présente Note est de résumer les résultats obtenus entre 460 et 530°C, pour des pressions initiales comprises entre 25 et 100 Torr.

Résultats expérimentaux. — 1. L'analyse par chromatographie gazeuse montre que les produits primaires *principaux* de la réaction sont le *méthane* et l'*isoprène* (en quantités sensiblement égales) et le *diméthyl*-2,3 *butène*-1. Il se forme aussi, primairement, de petites quantités des produits suivants : hydrogène, éthane, éthylène, butène-1, isobutène, butène-2 *cis* et *trans*, méthyl-2 butène-1, méthyl-2 butène-2, éthyl-2 butadiène-1,3 et méthyl-3 pentadiène-1,3 *cis* et *trans*.

La composition de ces produits ne dépend pratiquement pas de la température de réaction, ni de la pression initiale de l'oléfine de départ, ni de l'étendue des parois du réacteur. La réaction peut être représentée essentiellement par six équations stœchiométriques primaires :

$C_6H_{12} = CH_4 +$ isoprène	(77,5 %)
$C_6H_{12} =$ diméthyl-2,3 butène-1	(10,9 %)
$C_6H_{12} = (1/2)\,CH_4 + (1/2)\,C_6H_{10} + (1/2)\,C_5H_{10}$	(6,2 %)
$C_6H_{12} = (1/2)\,C_2H_6 + (1/2)\,C_5H_8 + (1/2)\,C_5H_{10}$	(3,6 %)
$C_6H_{12} = C_6H_{10} + H_2$	(0,9 %)
$C_6H_{12} = C_4H_8 + C_2H_4$	(0,9 %)

dont les importances relatives, à faible avancement, sont données entre parenthèses.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons plus précisément aux *deux premières stœchiométries*, qui rendent compte de plus de 90 % de l'ensemble des produits dosés.

2. Nous avons mesuré les énergies d'activation de formation, à faible avancement, des trois produits primaires principaux de la réaction : méthane, isoprène et diméthyl-2,3 butène-1. Les valeurs obtenues sont

voisines entre elles et proches de 62 kcal.mole^{-1}. Les ordres n_0 de formation, à faible avancement, de ces mêmes produits ont également été déterminés : ils varient *sensiblement* avec la température comme l'indique le tableau.

TABLEAU

		Méthane	Isoprène	Diméthyl-2,3 butène-1
n_0	472°C	0,9	0,9	1,0
	530°C	1,2	1,2	1,2

Ces caractéristiques cinétiques ne dépendent pratiquement pas de l'étendue des parois du réacteur en « pyrex ».

INTERPRÉTATION. — 1. Les résultats de l'étude analytique peuvent s'interpréter à l'aide d'un mécanisme radicalaire en chaînes propagées en phase homogène. Les processus de propagation impliqués sont de trois types :

— *Arrachement d'un atome* H de la molécule d'oléfine par un *radical libre de type* β au sens de Goldfinger, Letort et Niclause [1], le radical $\beta\cdot$ pouvant être, ici, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ ou $H\cdot$:

$$\beta. + C_6H_{12} \rightarrow \beta H + C_6H_{11}\cdot.$$

— *Addition d'un radical libre* $\beta\cdot$ sur la double liaison de l'oléfine :

$$\beta. + C_6H_{12} \rightarrow \beta C_6H_{12}\cdot,$$

$\beta C_6H_{12}\cdot$ pouvant éventuellement *s'isomériser* par un transfert d'hydrogène intramoléculaire du type Kossiakoff-Rice [2].

— *Décomposition d'un radical libre de type* μ. [1] — $C_6H_{11}\cdot$ ou $\beta C_6H_{12}\cdot$ — selon, par exemple :

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}(CH_3){-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2 + CH_3\cdot.$$

2. On rend compte des caractéristiques cinétiques de formation, à faible avancement, des produits primaires principaux à l'aide du schéma simplifié suivant :

Amorçage :

$$C_6H_{12} \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2\cdot \qquad (1)$$

Transfert :

$$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2\cdot + C_6H_{12} \xrightarrow{k_x} \underline{C_5H_{10}} + \mu. \text{ ou } \mu'. \qquad (x) \text{ ou } (x')$$

Propagation I :

$$\mu. \xrightarrow{k_2} \textit{isoprène} + CH_3. \qquad (2)$$

$$CH_3\cdot + C_6H_{12} \xrightarrow{k_3} \underline{CH_4} + \mu. \text{ ou } \mu'. \qquad (3) \text{ ou } (3')$$

$$\mu'. + C_6H_{12} \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12} + \mu. \qquad (4) \text{ et } (-4)$$

Propagation II :

$$CH_3\cdot + C_6H_{12} \underset{k_{-12}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} C_7H_{15}\cdot \qquad (12) \text{ et } (-12)$$

$$C_7H_{15}\cdot \xrightarrow{k_{14}} \textit{diméthyl-2,3 butène-1} + CH_3\cdot \qquad (14)$$

Terminaison :

$$\left.\begin{array}{l} \mu. + \mu. \xrightarrow{k_{\mu\mu}} \\ \mu. + \mu'. \xrightarrow{k_{\mu\mu'}} \\ \mu'. + \mu'. \xrightarrow{k_{\mu'\mu'}} \end{array}\right\} \text{produits} \qquad \begin{array}{r}(\mu\mu)\\(\mu\mu')\\(\mu'\mu')\end{array}$$

où C_6H_{12} représente le méthyl-3 pentène-2 *cis*,
$\mu.$ représente $\dot{C}H_2—CH=C(CH_3)—CH_2—CH_3$,
$\mu'.$ représente $CH_3—CH=C(\dot{C}H_2)—CH_2—CH_3$ ou $CH_3—CH=C(CH_3)—\dot{C}H—CH_3$
et $C_7H_{15}\cdot$ représente $CH_3—CH(CH_3)—\dot{C}(CH_3)—CH_2—CH_3$.

En effet, dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire et l'hypothèse des chaînes longues, on calcule les expressions théoriques des vitesses initiales :

$$V_0^{CH_4} = V_0^{\text{Isoprène}} = V_0 \simeq \frac{2\sqrt{\dfrac{k_1}{k_{\mu\mu}}}\, k_4\, (C_6H_{12})_0^{3/2}}{1 + 4\dfrac{k_4}{k_2}(C_6H_{12})_0}$$

et

$$V_0^{\text{diméthyl-2,3 butène-1}} \simeq \frac{k_{12}}{4\,k_3} V_0,$$

en admettant :

$$k_{-4} = k_4,$$
$$k_{-12} = k_{14},$$
$$k_{\mu\mu} = k_{\mu'\mu'} = \frac{1}{2} k_{\mu\mu'}.$$

Ces expressions permettent de prévoir l'existence de deux cas limites :

1er *cas.* — A basse température, la vitesse de propagation des chaînes est réglée par le processus (2) :

$$k_2 \ll 4\,k_4\,(C_6H_{12})_0.$$

L'ordre initial de formation des produits primaires principaux tend vers 0,5.

2e *cas.* — A haute température, la vitesse de propagation des chaînes est réglée par les processus (4) et (— 4) :

$$4\,k_4\,(C_6H_{12})_0 \ll k_2.$$

L'ordre initial de formation des produits primaires principaux tend vers 1,5.

Ces prévisions sont en accord avec l'expérience.

Les données de la littérature [(3), (4)] permettent d'estimer :

$$k_1 \simeq 10^{15,5} \exp\left(-\frac{70\,500}{RT}\right) s^{-1},$$
$$k_{\mu\mu} \simeq 10^{12}\ \text{ml.mole}^{-1}.s^{-1}.$$

A partir de ces valeurs, on peut montrer que nos résultats expérimentaux (énergies d'activation moyennes et ordres de formation, à faible avancement, des produits primaires principaux) sont compatibles avec les expressions suivantes des constantes de vitesse :

$$k_2 \simeq 10^{14,3} \exp\left(-\frac{40\,000}{RT}\right) s^{-1},$$

$$k_4 \simeq 10^{12,0} \exp\left(-\frac{13\,000}{RT}\right) ml.mole^{-1}.s^{-1}.$$

et

$$\frac{k_3}{k_2} \simeq 1,6.$$

Ce travail met en évidence une certaine réactivité des radicaux libres de type μ vis-à-vis du méthyl-3 pentène-2 *cis* [processus (4) et (— 4)].

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, Volume commémoratif Victor Henri : *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*, Desoer, Liège, 1947-1948, p. 283.

(2) A. Kossiakoff et F. O. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 590.

(3) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley, New-York, 1968; S. W. Benson et H. E. O'Neal, *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, *N. S. R. D. S.*, *N. B. S.* 21, 1970; S. W. Benson et coll., *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 279.

(4) L. Seres, T. Berces et F. Marta, *Acta Chim. Acad. Se. Hungar.*, 71, 1972, p. 47.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 *du C. N. R. S.*,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence déterminante de traces d'oxygène sur l'activité catalytique du nickel et son maximum avec la température dans l'hydrogénation de l'éthylène.* Note (*) de M. **Pierre Pareja**, Mme **Annie Amariglio** et M. **Henri Amariglio**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On a observé que des traces d'oxygène exaltent considérablement l'activité catalytique du nickel dans l'hydrogénation catalytique de l'éthylène. Cette exaltation est interprétée comme étant due à la production de centres actifs au cours de la formation d'eau à la surface du catalyseur. La disparition de ces sites quand la température s'élève explique que la vitesse passe par un maximum.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer les états transitoires obtenus pour l'activité catalytique du nickel dans l'hydrogénation de l'éthylène consiste à faire appel à des modifications de la structure superficielle du catalyseur provoquées par des changements d'atmosphère gazeuse.

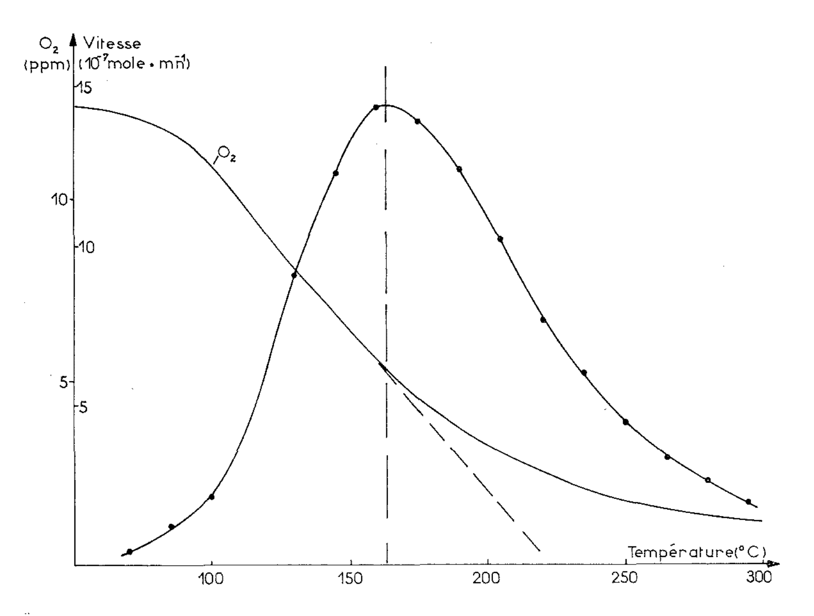
Pour étudier ce phénomène avec soin, il nous a paru judicieux, de façon à n'observer que les modifications qu'ils sont susceptibles d'apporter, de purifier au mieux les gaz utilisés. Nous avons dans ce but interposé sur chacun des deux circuits gazeux, avant le point de mélange, une cartouche de cuivre réduit destinée à purifier ces gaz par rapport à l'oxygène qui en constitue le plus souvent l'impureté majeure. De plus ces cartouches de cuivre sont munies de vannes à quatre voies permettant leur mise en œuvre ou leur suppression sans interrompre le débit. Les produits lourds et la vapeur d'eau sont par ailleurs piégés par passage dans un serpentin refroidi à la température de la carboglace.

Il résulte de la purification du mélange réactionnel une baisse très sensible de l'activité du nickel. A titre d'exemple, notons que la vitesse stationnaire à 156°C sur 106 mg de limaille de nickel (obtenue à partir de barreau Johnson-Matthey 20.10^{-6} d'impuretés totales) est multipliée par 4 lorsque l'on cesse de purifier l'éthylène dans un mélange constitué de 5 % de ce gaz dans l'hydrogène. Il faut, en outre, remarquer que le nouveau régime stationnaire ne s'établit qu'au terme d'un état transitoire de plusieurs heures et que la courbe de variation de l'activité au cours du temps accuse une ressemblance frappante avec celle obtenue après substitution du mélange réactionnel à un courant d'hydrogène.

Une autre expérience est significative aussi de l'influence promotrice de l'oxygène; elle consiste à envoyer dans le courant de gaz réactionnel une bouffée d'air. Nous avons, ce faisant, observé une exaltation considérable et immédiate de l'activité catalytique pouvant porter sur deux et même trois ordres de grandeur et qui ne s'éteint qu'au bout d'un temps très long après une décroissance identique à celle consécutive à un traitement par l'hélium.

L'analogie entre les états transitoires décrits ici et ceux qui l'ont été précédemment rend dès lors légitime l'établissement de leur relation avec la présence de traces d'oxygène tant dans le mélange réactionnel que dans les gaz de prétraitement.

Cependant, à des températures aussi élevées que 250 ou 300°C dans un mélange qui titre 95 % d'hydrogène, la synthèse de l'eau est extrêmement



Variations simultanées de l'activité
et de la consommation de O_2 avec la température.
15 cm² de ruban de nickel; 5 % C_2H_4 dans H_2; Débit : 133 ml/min.
Teneur en O_2 du mélange : 12.10^{-6} environ.
Programme de température : 8°C/mn.

rapide et nous avons pu le vérifier expérimentalement même sur des surfaces de quelques centimètres carrés. C'est ce qui nous conduit à écarter l'hypothèse d'une influence promotrice de l'oxygène en tant qu'espèce adsorbée, car on voit mal comment dans de telles conditions son effet pourrait se prolonger pendant plusieurs heures après l'envoi d'une bouffée d'air. Nous préférons penser que des phénomènes tels qu'en rapporte Gwathmey ([2]), de réorganisation superficielle des surfaces métalliques catalysant la synthèse de l'eau, ne sont pas sans incidence sur l'activité du métal et probablement bien avant d'être macroscopiquement observables. Nous proposons d'admettre que l'une au moins des étapes de la synthèse de l'eau, qui se déroule parallèlement à l'hydrogénation de l'éthylène du fait de la présence de traces d'oxygène, produit des « centres actifs » à la surface du métal. Ceux-ci seraient la manifestation élémentaire

de la restructuration et l'hydrogénation de l'éthylène jouerait le rôle de révélateur de leur plus ou moins grande concentration à un instant donné.

L'établissement d'un état stationnaire d'activité, fonction de la teneur en oxygène, implique d'autre part un processus de destruction de ces sites actifs sous peine d'obtenir un état de saturation qui en soit, lui, indépendant. L'hypothèse la plus simple est d'assimiler cette « force de rappel » à une cicatrisation de la surface. Nous ne sommes pas en mesure actuellement de préciser si cette cicatrisation est purement thermique ou induite par le mélange réactionnel.

L'interprétation des états transitoires décrits dans la précédente publication est alors aisée. Au cours du traitement par l'hélium, ou plus généralement par un gaz non hydrogéné, quelques minutes suffisent pour que se constitue, sur les petites surfaces utilisées, une monocouche d'oxygène adsorbée en admettant que ce gaz titre 1 millionième en oxygène et que le coefficient de collage est voisin de l'unité. A l'admission du mélange réactionnel il y a réduction (quasi instantanée à 300°C) de la couche chimisorbée, libération des centres actifs correspondants et relaxation jusqu'à une concentration superficielle stationnaire, fonction de la teneur en oxygène du gaz réactionnel. Ceci nous permet de préciser que l'étape libérant des centres actifs dans l'hydrogénation de l'éthylène, est l'enlèvement, sous forme d'eau, de l'oxygène adsorbé et sans faire d'hypothèse sur le mécanisme de leur formation. Ce départ d'oxygène ne pouvant se produire en l'absence d'hydrogène, on comprend que n'ait à s'opérer aucune cicatrisation dans l'hélium; par contre elle a lieu durant le prétraitement par l'hydrogène et le sens de variation de l'activité au cours de l'état transitoire qui lui succède est fonction des teneurs relatives en oxygène de l'hydrogène et du mélange. S'il se traduit par une croissance dans notre cas, c'est que le gaz réactionnel est plus riche en oxygène que l'hydrogène seul, ce que nous avons vérifié par ailleurs.

Cette interprétation, selon laquelle la synthèse de l'eau se déroulant simultanément à l'hydrogénation de l'éthylène produit sur la surface des centres actifs, permet en outre d'expliquer une propriété remarquable et connue depuis fort longtemps ([3]) de cette dernière réaction : l'existence d'un maximum de la vitesse en fonction de la température. En effet, si dans le domaine de température étudié, la transformation de l'oxygène est totale (ou presque), le nombre de sites produits par unité de temps est constant (ou varie très peu) puisque fixé par le débit d'oxygène. Par contre, la constante de vitesse de la « cicatrisation » ne peut qu'augmenter avec la température et entraîne la diminution du nombre des sites sur lesquels s'opère l'hydrogénation. Dès lors, on conçoit qu'il soit possible d'observer une décroissance de la vitesse quand la température s'élève suffisamment.

L'utilisation d'un analyseur de traces d'oxygène (analyseur électrochimique « Engelhard ») nous a permis d'étudier simultanément la variation

de l'activité et celle de la teneur en oxygène du gaz à la sortie du réacteur. Lorsqu'on applique un programme linéaire de chauffage, on constate que le maximum d'activité se situe à une température où la courbe représentative de la teneur en oxygène en fonction de la température se détache assez nettement de la tangente à son point d'inflexion.

Dans notre cas il apparaît donc que la vitesse passe par son maximum dès que commence à s'infléchir la croissance avec la température de la vitesse de consommation globale d'oxygène.

L'hypothèse que nous venons de développer revient à étendre au cas d'une réaction catalytique hétérogène les traits essentiels du mécanisme bien établi dans celui des réactions homogènes en chaînes. La production de sites actifs, précédemment évoquée, est, en effet, l'analogue des étapes d'amorçage de la chaîne tandis que leur cicatrisation constitue l'analogue des processus de terminaison; quant au maillon de la chaîne il est constitué par la réaction catalytique proprement dite utilisant à la surface du métal les centres actifs produits par une réaction parallèle qui, à cause de sa très faible importance quantitative, peut échapper à l'observation.

Une publication plus détaillée nous amènera à préciser les conséquences des hypothèses avancées et apportera des confirmations expérimentales supplémentaires. D'autre part, de tels phénomènes ne sont sans doute pas limités au seul système réactionnel étudié ici et des travaux sont actuellement entrepris dans le but de leur conférer une certaine généralité.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) P. Pareja, A. Amariglio et H. Amariglio, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1429.

(2) A. T. Gwathmey et coll., *Actes du 2e Congrès international de Catalyse*, Paris, 1960.

(3) Zur Strassen, *Z. Phys. Chem.*, A, 168, 1934, p. 215.

Université de Nancy I,
Laboratoires de Catalyse
et Cinétique hétérogènes,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Mécanisme de durcissement par précipitation dans un alliage ferreux martensitique au manganèse contenant du silicium et du titane.* Note (*) de MM. **Joël Marandel** et **Bernard Schmitt**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un lingot de 5 kg a été élaboré au four à induction sous atmosphère d'argon à partir de titane à 99,99 %, de manganèse et de fer électrolytique à 99,9 % et de ferrosilicium à 75 % de silicium, 1,6 % d'aluminium et 0,12 % de carbone.



Fig. 1. — Alliage trempé depuis 1150°C.
Micrographie optique de la martensite massive.

Après laminage à 1200°C, l'alliage, homogène, a la composition suivante : Mn, 9 at. %; Si, 4,8 at. %; Ti, 2,5 at. %. Les éprouvettes prélevées sont traitées sous vide pendant 2 h à 1150°C avant d'être trempées à l'eau. Ce traitement entraîne la formation de martensite massive cubique centrée à grains très fins (*fig.* 1). Cependant, quelques précipités de phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti, à peine visibles au microscope optique, ont été identifiés par microscopie électronique sur lame mince et par diffraction des rayons X. La dureté Vickers de l'alliage trempé sous charge de 30 kg est de 300 kg/mm². Le revenu aux températures moyennes, comprises entre 400 et 500°C, provoque un durcissement rapide et important (*fig.* 2). La structure des alliages a été étudiée par microscopie électronique, par microdiffraction des électrons et par radiocristallographie.

Après 64 h de revenu à 450°C, on observe dans la structure l'apparition de fins précipités sphériques qui se traduit sur les clichés de microdiffraction électronique par la présence de réflexions supplémentaires relativement fines en position de surstructure par rapport aux réflexions sélectives de la matrice. Les réflexions supplémentaires liées à l'apparition des précipités ne peuvent s'interpréter qu'en attribuant à ces derniers une maille cubique à faces centrées de paramètre cristallin $a \simeq 5{,}74$ Å, paramètre double de celui de la matrice. Cette structure est identique à

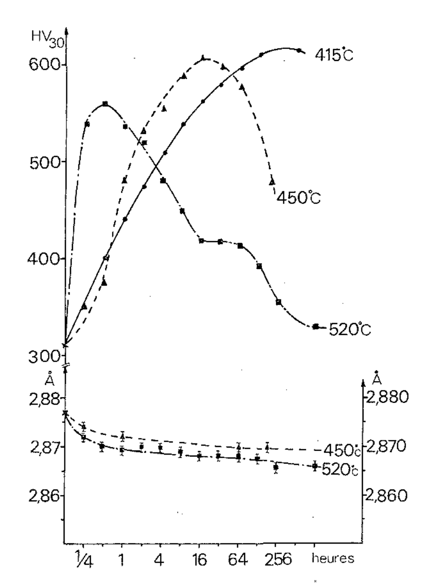


Fig. 2. — Variations en fonction du temps de vieillissement :
— de la dureté Vickers (sous 30 kg de charge) d'un alliage trempé à 1150°C et vieilli à 415, 450 et 520°C;
— du paramètre de la martensite d'un alliage trempé depuis 1150°C et vieilli à 450 et 520°C.

celle du composé Fe_3Si, dont le groupe spatial est F *m* 3 *m*. Les relations d'orientation cristallographiques précipités-matrice sont :

$$[100]_m//[100]_p,$$
$$(110)_m//(110)_p.$$

Le diamètre moyen des précipités augmente avec la durée du revenu à 450°C. Des mesures effectuées sur les images en fond noir, associées aux réflexions sélectives de la phase précipitée, montrent que ce diamètre passe de 150 Å après 64 h de revenu à 250 Å après 256 h de revenu (*fig.* 3).

Les diagrammes de diffraction des rayons X ne permettent pas d'identifier la phase précipitée, mais par contre, ils mettent en évidence une décroissance rapide du paramètre de la martensite en fonction de la durée du revenu (*fig.* 2). Cette décroissance s'arrête sensiblement lorsque l'on

obtient le maximum de dureté. On peut considérer alors que la précipitation est terminée, la composition de la matrice martensitique est stabilisée.

Ce type de durcissement par précipitation est analogue à celui des alliages ferritiques Fe-Ti-Si et Fe-Cr-Si-Ti [(1), (2)]. Cependant, dans les alliages Fe-Ti-Si, aucune variation du paramètre de la martensite au cours du revenu de précipitation n'a été observée. Dans notre alliage, un appauvrissement en manganèse de la martensite pourrait expliquer cette décroissance du paramètre; cet élément participerait alors à la précipitation

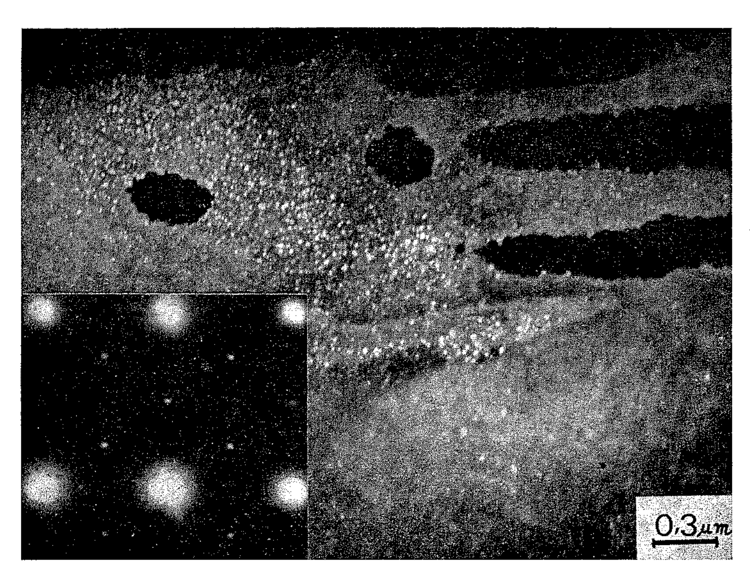


Fig. 3. — Alliage trempé depuis 1150°C et vieilli 256 h à 450°C.
Micrographie en fond noir sur une tache de surstructure
du diagramme de microdiffraction.
Zone de Laue $[110]_\alpha$.

cohérente. Cette supposition est d'autant plus vraisemblable que l'existence du composé Mn_3Si, isomorphe de Fe_3Si, a été établie (3).

Lorsqu'on poursuit le revenu de l'alliage au-delà du maximum de dureté, des précipités de phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti apparaissent dans la matrice; ils sont entourés d'une zone dénudée en précipités métastables de type Fe_3Si. Simultanément à l'apparition de la phase de Laves, les diagrammes de diffraction des rayons X permettent de mettre en évidence la réversion de la martensite en austénite. La microdiffraction des électrons a permis de localiser cette austénite aux joints des lattes de martensite. L'austénite de réversion se transforme partiellement en martensite ε hexagonale compacte au cours de la trempe qui suit le traitement de revenu; l'écrouissage engendré par le polissage mécanique des

échantillons augmente considérablement la proportion de martensite ε présente à la surface des échantillons.

Ces phénomènes conjugués — précipitation de phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti, réversion de la martensite en austénite et formation de martensite ε — se traduisent par un palier de dureté situé entre 16 et 64 h de revenu à 520°C.

En conclusion, il apparaît que le durcissement par précipitation d'alliages martensitiques Fe-Mn-Ti-Si présente beaucoup d'analogie avec le durcissement des alliages ferritiques Fe-Ti-Si et Fe-Cr-Ti-Si, mais il se complique toutefois par l'inversion de la martensite en austénite.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) J. P. Hénon, C. Wache et J. Manenc, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, 1966, p. 99.
(2) H. Michel et M. Gantois, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1204.
(3) B. Aronson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1414.

Laboratoire de Métallurgie,
Groupe Génie Métallurgique,
associé au C. N. R. S.
sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Spectrométrie de masse à haute température. Propriétés thermodynamiques des alliages liquides* Al-Cu.

Note (*) de MM. **Jean Perakis**, **Christian Chatillon** et **André Pattoret**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité dans les alliages Al-Cu a été mesurée à 1373 et 1473 K en associant la mesure des rapports d'intensités ioniques du cuivre à l'aluminium à l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem. Les enthalpies partielles du mélange déduites sont comparées aux valeurs déterminées à plus basse température au moyen d'autres méthodes.

La mesure des grandeurs partielles molaires dans le système liquide Al-Cu a été réalisée par spectrométrie de masse, selon la méthode décrite par Lyubimov [1] et Belton [2]. Les différents alliages étudiés sont disposés à l'intérieur d'une cellule d'effusion, constituée d'un creuset en alumine muni de couvercle en matériaux différents (TiB_2, carbone vitreux ou thorine) comportant l'orifice d'effusion. L'appareillage utilisé se compose d'un ensemble thermique construit par nos soins, couplé à un spectromètre de masse à simple focalisation magnétique (« Nuclide » 90 HT).

Dans la méthode employée, on mesure les rapports d'intensités ioniques des deux espèces constituant l'alliage, que l'on rapporte par la relation de Gibbs-Duhem aux grandeurs partielles molaires :

$$\frac{I_1^+}{I_2^+} = k\frac{a_1}{a_2},$$

$$d \ln \gamma_1 = - x_2 \, d \ln \left(\frac{I_2^+ x_1}{I_1^+ x_2}\right),$$

expressions dans lesquelles I_i^+ est l'intensité ionique mesurée pour l'espèce i, a_i son activité, γ_i le coefficient d'activité et x_i la fraction molaire du consti-

Tableau I

x_{Al}	$\ln(I_{Al}^{27}/I_{Cu}^{63})$ (1373 K)	$\ln(I_{Al}/I_{Cu}^{63})$ (1473 K)	Erreur statistique moyenne sur point	Température moyenne (K)	$d\ln(I_{Al}/I_{Cu})/d(1/T)$
0,900....	6,70	6,70	0,09	1400	— 0,4 ± 0,8
0,847....	6,27	6,20	0,03	1490	— 0,0 ± 0,8
0,745....	5,33	5,30	0,03	1480	— 0,9 ± 1,1
0,618....	3,91	3,85	0,06	1470	1,7 ± 0,7
0,594....	3,70	3,65	0,09	1480	0,5 ± 4,5
0,471....	2,31	2,30	0,05	1460	— 0,3 ± 0,7
0,355....	0,50	0,60	0,02	1480	— 1,7 ± 0,5
0,310....	—0,10	6,05	0,04	1600	— 3,2 ± 0,5
0,252....	—1,97	—1,70	0,03	1580	— 6,0 ± 0,9
0,192....	—3,35	—3,05	0,08	1570	— 7,6 ± 1,7
0,153....	—4,15	—3,75	0,03	1580	— 7,2 ± 1,3
0,062....	—7,50	—7,10	0,08	1580	—10,0 ± 1,5

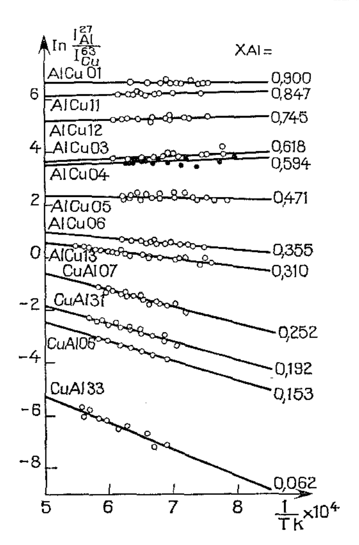


Fig. 1

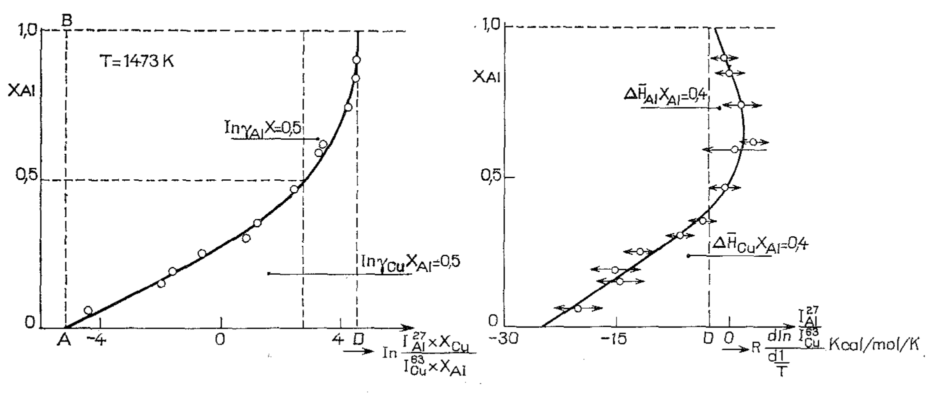


Fig. 2 Fig. 3

tuant i. Par intégration isotherme entre les compositions $x_1 = 1$ et x_1 on obtient

$$\text{(1)} \qquad \ln \gamma_1 = -\int_{x_1=1}^{x_1} x_2 \, d \ln \left(\frac{I_2^+ \, x_1}{I_1^+ \, x_2} \right).$$

On exprime de la même manière l'enthalpie partielle de mélange :

$$\text{(2)} \qquad \Delta H_1 = -\, R \int_{x_1=1}^{x_1} x_2 \, d \frac{d \ln \left(\frac{I_2^+}{I_1^+} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)}.$$

Le tableau I et la figure 1 présentent les résultats expérimentaux. L'exploitation de ces résultats par les expressions (1) et (2) est consignée dans le tableau II et les figures 2 et 3.

Pour l'aluminium, le présent travail est en accord avec celui effectué par mesure de f. é. m. par Wilder [3], bien que les déterminations de ce dernier paraissent à la limite des possibilités expérimentales de la méthode employée, tant du point de vue de la stabilité de l'électrolyte choisi (NaCl-KCl) que de la jonction électrique (Tantale). En ce qui concerne

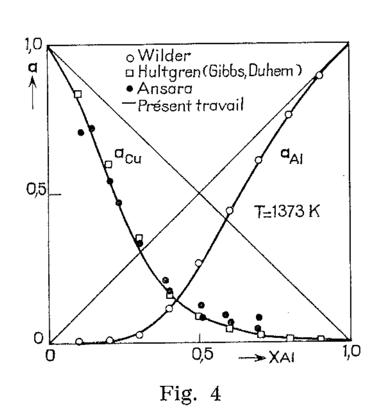


Fig. 4

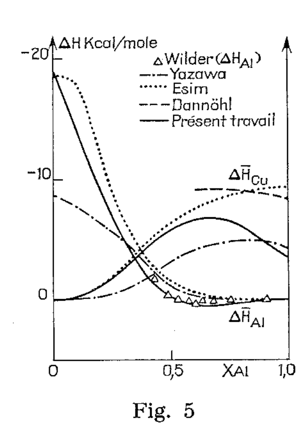


Fig. 5

l'activité du cuivre (*fig.* 4), l'écart observé entre nos valeurs et celles de Wilder reste dans la limite d'erreur due à l'intégration de Gibbs-Duhem. Celles du cuivre obtenues par Ansara [4] à partir d'une méthode de partage, sont en accord pour les fortes teneurs en cuivre.

TABLEAU II

Activités des alliages liquides Al-Cu *à* 1373 *et* 1473 K

x_{Al}	1373 K γ_{Al}	1373 K a_{Al}	1373 K γ_{Cu}	1373 K a_{Cu}	1473 K γ_{Al}	1473 K a_{Al}	1473 K γ_{Cu}	1473 K a_{Cu}
1.......	1	1	0,045	0	1	1	0,047	0
0,9.....	0,995	0,895	0,051	0,005	0,995	0,895	0,056	0,0056
0,8.....	0,960	0,765	0,062	0,012	0,954	0,763	0,070	0,014
0,7.....	0,865	0,605	0,083	0,025	0,850	0,590	0,097	0,029
0,6.....	0,712	0,427	0,117	0,047	0,704	0,422	0,137	0,055
0,5.....	0,504	0,252	0,178	0,089	0,504	0,252	0,205	0,102
0,4.....	0,282	0,112	0,266	0,160	0,298	0,118	0,297	0,178
0,3.....	0,116	0,035	0,448	0,313	0,133	0,040	0,482	0,337
0,2.....	0,030	6.10^{-3}	0,700	0,560	0,040	0,008	0,719	0,575
0,1.....	0,0065	$6,5.10^{-4}$	0,913	0,821	0,009	0,001	0,919	0,827
0,0.....	0,0012	0	1	1	0,0019	0	1	1

Si les déterminations d'activité sont d'une précision satisfaisante, par contre les enthalpies partielles de mélange ne sont déduites qu'avec une marge d'incertitude assez importante, probablement surestimée, mais inhérente à la méthode employée. Les données calorimétriques sont repré-

sentées également sur la figure 5. Bien qu'en principe plus précises pour la détermination des enthalpies, elles montrent pour ce système une dispersion importante [(5), (6)].

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) A. P. LYUBIMOV, L. ZOBERS et V. RAKHOVSKI, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 1804.
(2) G. R. BELTON et R. J. FRUEHAN, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1403-1409.
(3) T. C. WILDER, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1202.
(4) I. ANSARA, P. DESRÉ et E. BONNIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1524.
(5) V. M. SANDEKOV, YU. O. ESIN, P. V. GEL'D et V. D. SHANTARIN, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (8), 1971, p. 1150.
(6) YAZAWA et coll., *Nippon Kinzoku Gakhaïshi*, 35 (4), 1971, p. 383.
(7) H. D. DANNÖHL, *Thèse*, Université de Stuttgart, R. F. A., 1971.

J. P. et Chr. Ch. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques,
associé au C. N. R. S., L. A. 29,
Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères*,
A. P. : *Actuellement au Commissariat à l'Énergie atomique*,
Déc. Pu., Sec. b. Pu,
92260 *Fontenay-aux-Roses*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation d'un 11-molybdo-1-chromi-1-silicate.* Note (*) de MM. **Michel Fournier** et **René Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un composé de formule $(SiMo_{11}O_{39}Cr—OH_2)^{5-}$ est préparé. Une molécule d'eau liée au chrome est mise en évidence. L'étude polarographique est réalisée dans toute l'échelle des pH. La réduction électrochimique conduit aux dérivés réduits à deux puis quatre électrons.

L'existence d'ions mixtes $(SiMo_{11}M^{n+}O_{40}H_{4-n})^{6-}$ où M est un cation métallique de transition est maintenant bien établie [(1) à (6)]. Les composés avec $n = 2$ (Co, Mn, Ni, Cu, Zn) ont été récemment préparés au laboratoire (6); par contre, pour $n = 3$, seul le composé ferrique a été décrit (1). Nous décrivons ici le composé chromique. Les courbes absorptiométriques, établies en ajoutant des quantités croissantes de nitrate chromique 1 M à une solution d'acide α-molybdosilicique 0,16 M

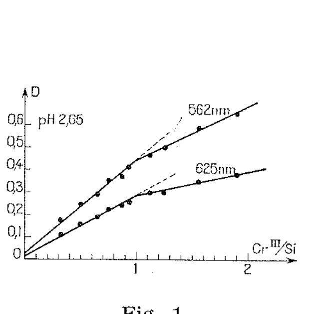


Fig. 1

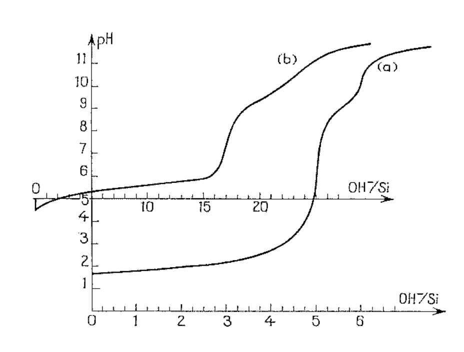


Fig. 2

en tampon monochloracétique 0,5 M (pH 2,65), donnent des valeurs stables au bout de 5 jours à 80°C et présentent une cassure pour le rapport $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}/Cr\ (III) = 1$ (*fig.* 1).

Préparation. — La quantité stœchiométrique de nitrate chromique est ajoutée, soit à de l'acide α-molybdosilicique préalablement amené à pH 3 par de l'ammoniaque, soit à un mélange de Na_2MoO_4 et métasilicate de sodium dans le rapport 11/1 acidifié au même pH par HCl. Porter 3 jours au reflux en ramenant le pH à 3 s'il y a lieu. Un contrôle polarographique montre que la réaction est quantitative (moins de 5 % de $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ restant). Porter le mélange à une acidité de 1,5 M en HCl,

extraire à l'alcool isoamylique puis faire repasser en phase aqueuse par agitation avec une solution d'acétate de potassium (ou ammonium) 1 M. Précipiter le sel, brun, de potassium (ou d'ammonium) à pH 5 par addition de bicarbonate de potassium (ou carbonate d'ammonium); Rdt 70 %.

L'analyse est effectuée sur le sel d'ammonium, après destruction du composé par la soude [*cf.* ([6])]. Les rapports ainsi obtenus sont : $Mo/Cr = 10{,}93$ $Cr/Si = 1{,}00$ $NH_4^+/Si = 5{,}01$ et conduisent à la formule $SiMo_{11}CrO_{40}H_2\,(NH_4)_5$.

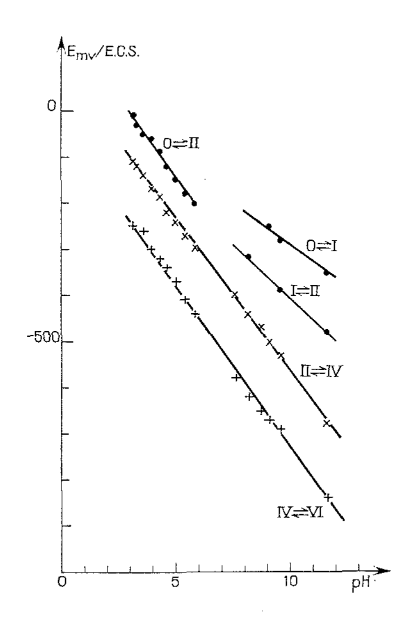


Fig. 3

Propriétés. — La stabilité est remarquable puisqu'on peut extraire l'acide à l'éther en milieu de forte acidité (3 M); l'extraction s'accompagne néanmoins d'une destruction partielle libérant $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (4 à 5 %). Une solution de l'acide pur est obtenue par échange du sel de potassium avec une résine forme acide (« Dowex » 50 W × 8). Sa courbe de titrage protométrique (*fig.* 2 *a*) présente un premier point d'équivalence (pH 6) correspondant à la neutralisation de cinq acidités fortes, suivi d'une sixième acidité faible de pK ∼ 9 qui doit être attribuée à une molécule d'eau liée au chrome. Néanmoins, les solutions de pH > 6 évoluent, car l'ion mixte se détruit lentement; ainsi la courbe de titrage (*fig.* 2 *b*) par la soude du sel d'ammonium présente, lorsque l'équilibre est atteint (1 mois à 20°C), un premier point d'équivalence pour 17 OH^-, dû à la destruction de l'anion :

$$pH > 9\quad (SiMo_{11}O_{39}Cr{-}OH_2)^{5-} + 17\,HO^- \rightarrow SiO_2 + 11\,MoO_4^{--} + Cr\,(OH)_3 + 8\,H_2O$$

suivi d'un deuxième saut pour six autres équivalents (pH $\sim$ 10,5) représentant la neutralisation de 5 NH_4^+ et la formation de $HSiO_3^-$. Ce composé est donc l'analogue des composés tungstochromi (ferri, alumini) siliciques précédemment étudiés au laboratoire ([7]) confirmant l'hypothèse de Baker ([8]) quant à l'existence du coordinat H_2O lié au métal dans les hétéropolyanions mixtes. Des travaux en cours montrent que l'eau peut être remplacée par d'autres coordinats ([9]) tels que CNS^-. Un travail récent ([11]), dont nous prenons connaissance au moment où paraît cette Note, confirme

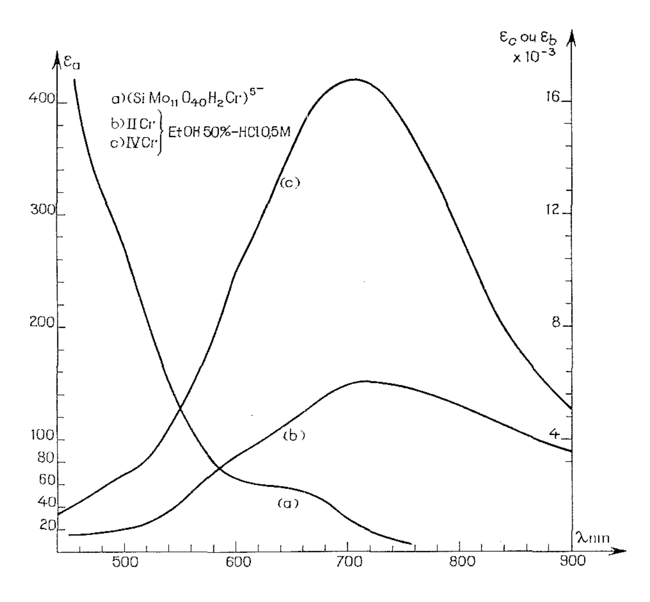


Fig. 4

l'existence d'une molécule d'eau liée au métal, substituable par différents coordinats. Ce composé présente un polarogramme caractéristique, analogue à celui de l'acide α-molybdosilicique ([10]), mais de potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) différents; sur électrode de platine tournante (*fig.* 5), trois vagues cathodiques de 2 F chacunes sont observées, la première se dédoublant au-dessus, de pH 7. Les $E_{1/2}$ variant avec le pH, l'ensemble du polarogramme est également visible sur électrode à gouttes de mercure : à pH $>$ 3, on observe ainsi, après l'étape à 6 F, une étape à 16 F suivie d'une grande vague correspondant à la réduction du molybdène à l'état trivalent (33 F). La variation des $E_{1/2}$ en fonction du pH, pour les trois premières vagues, est représentée sur la figure 3.

La réduction électrolytique sur cathode de platine, en milieu acétate d'ammonium 1 M, conduit aux dérivés réduits à 2 F, noté II Cr, et à 4 F,

noté IV Cr (ce dernier en opérant à 0°C). Leurs sels d'ammonium ont été isolés. En milieu acide, ces composés évoluent lentement : II Cr conduit ainsi à l'acide molybdosilicique réduit II_α en un mois. Néanmoins ces évolutions sont stoppées en milieu hydroalcoolique et II Cr et IV Cr

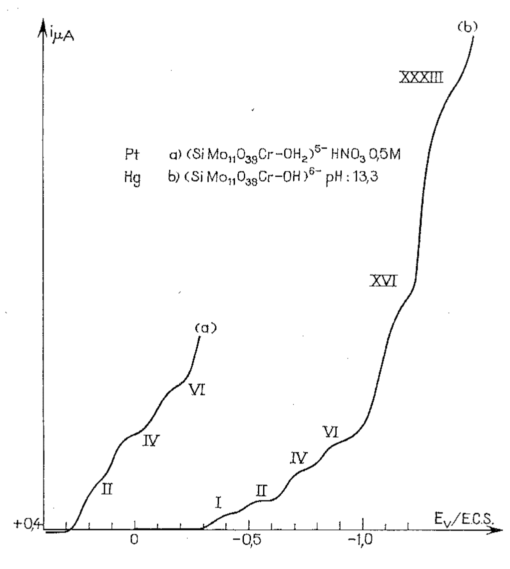


Fig. 5

ont été obtenus par réduction en milieu HCl 0,5 M éthanol 50 % en volume. Leurs spectres sont reportés sur la figure 4. L'étude de l'évolution de II Cr en milieu alcalin est en cours, ainsi que celle de IV Cr en milieu acide.

(*) Séance du 19 mars 1973.

(1) Petit et Massart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1860.
(2) Tourné et Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(3) Weakley et Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.
(4) Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 2425.
(5) Tourné, Tourné, Malik et Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.
(6) Leyrie, Fournier et Massart, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1569.
(7) Tézé et Souchay, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
(8) Baker et Figgis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3794.
(9) Tézé et Massart (à paraître).
(10) Massart, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.
(11) Weakley, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 341.

Laboratoire de Chimie IV,
L. A. au C. N. R. S. 146,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux ternaires du vanadium, homologues de la lautite* : Cu (VS) et Tl (VS). Note (*) de MM. **Jacques Kamsu Kom** et **Léopold Fournès**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cu (VS) et Tl (VS), homologues de la lautite CuAsS, sont synthétisés dans des tubes de silice scellés sous vide, par l'action très lente du vanadium en poudre soit sur CuS à 350°C, soit sur TlS à 200°C. Ce sont des poudres noires pas suffisamment cristallisées pour fournir des monocristaux. Cu (VS) présente deux formes cristallographiques : la forme cubique avec $a = 10{,}758$ Å, la forme quadratique avec $a = 10{,}720$ Å, $c = 5{,}348$ Å, $c/a = 0{,}4988$.

Il existe une famille de ternaires triatomiques, synthétiques ou naturels, constitués par un élément $\overline{\text{VB}}$, (azotides), un métal monovalent et un chalcogène. La lautite (CuAsS) est un exemple naturel de ces ternaires simples.

Dans nos travaux antérieurs où nous avons étudié les composés du phosphore et de l'arsenic, nous leur avons attribué la formule générale MBA : M étant un métal monovalent (Cu^{I}, Ag, Tl^{I}, ...) B un azotide (P, As, Sb, Bi) et A un sulfuride (..., S, Se, Te) [(1), (2)].

Quoique présentant un caractère métalloïdique nettement moins prononcé que chez les azotides, les éléments $\overline{\text{VA}}$ (V, Nb, Ta) forment beaucoup de composés comparables à ceux des éléments $\overline{\text{VB}}$ (phosphates, polyphosphates, vanadates, polyvanadates, le réalgar AsS homologue du sulfure VS, ...).

Nous avons donc essayé de voir si les éléments $\overline{\text{VA}}$ peuvent également participer à la formation de ternaires triatomiques, homologues de ceux existant avec les azotides.

Nous avons commencé nos expériences sur le vanadium, chef de file de cette colonne et cette Note sera uniquement consacrée à deux composés soufrés : Cu (VS) et Tl (VS).

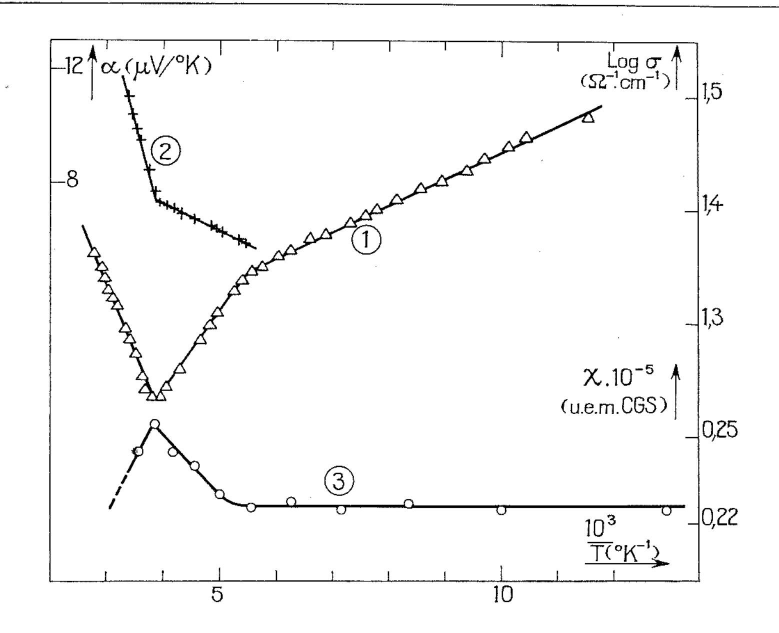
Préparation. — Nous résumons dans les équations ci-dessous quelques-uns des essais que nous avons faits en tube de silice scellé sous vide :

(*a*) $$\text{VS} + \text{Cu} \xrightarrow{600\text{-}1000^\circ\text{C}} \text{VS} + \text{Cu},$$

(*b*) $$2\,\text{Cu S} + 2\,\text{V} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Cu (VS)} + \text{VS} + \text{Cu},$$

(*c*) $$\boxed{\text{CuS} + \text{V} \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{Cu (VS)}.}$$

La poudre très fine de sulfure cuivrique est intimement mélangée à la quantité voulue de vanadium dont les grains doivent avoir un diamètre moyen maximal égal à 40 μ.



La réaction est très lente : pour un mélange correspondant à quelques dixièmes de mole de Cu (VS), il faut chauffer au moins 25 jours à 350°C pour aboutir à un ternaire pur. Rappelons que la synthèse de la lautite CuAsS, homologue de Cu (VS) est très aisée : Pastant ([3]) l'obtient par plusieurs méthodes dont la réaction (*d*) comparable à l'équation (*a*) infructueuse :

(*d*) $$\text{AsS} + \text{Cu} \xrightarrow{240\text{-}310^\circ\text{C}} \text{CuAsS}.$$

Le mécanisme de la synthèse du Cu (VS) a été grossièrement examiné par l'analyse thermique différentielle : il ne se forme pas de sous-sulfure transitoire. La réaction très lente se fait à 350°C par combinaison directe entre CuS et V.

Cu (VS) apparaît donc comme un composé transitoire qui se forme à basse température pendant la réduction du sulfure cuivrique par la poudre de vanadium :

$$\text{CuS} + \text{V} \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \underline{\text{Cu (VS)}} \xrightarrow{T > 600^\circ\text{C}} \text{Cu} + \text{VS}.$$

Le composé Tl (VS) se prépare comme Cu (VS) :

(b_1) $$\text{TlS} + \text{V} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Tl (VS)},$$

(c_1) $$\text{TlS} + \text{V} \xrightarrow{T > 500^\circ\text{C}} \text{VS} + \text{Tl}.$$

Les réactions (b_1) et (c_1) ont le même mécanisme que les réactions (*c*) et (*b*) et Tl (VS) peut également être considéré comme un composé inter-

médiaire apparaissant au cours de la réduction très lente du TlS par le vanadium en poudre :

$$\mathrm{TlS + V} \xrightarrow{200^\circ\mathrm{C}} \mathrm{Tl\,(VS)} \xrightarrow{T > 500^\circ\mathrm{C}} \mathrm{Tl + VS.}$$

Propriétés physicochimiques. — Cu (VS) et Tl (VS) sont des poudres noires sans éclat, suffisamment organisées pour donner des diffractogrammes, mais pas assez cristallisées pour qu'on en obtienne des monocristaux. Ainsi, notre travail cristallographique a été limité à l'interprétation des diffractogrammes de poudre. Cu (VS) présente deux variétés allotropiques :

a. une forme de température ambiante qui est cubique avec $a = 10{,}758$ Å, une densité théorique de 4,692, une densité expérimentale de 4,666 ce qui correspond à 24 formules moléculaires par maille. Les densités ont été déterminées par la méthode de Rabardel, Pouchard et Hagenmuller [4];

b. une forme de très basse température. L'étude cristallographique a été menée à 85 K et le diagramme obtenu est sensiblement le même jusqu'à 226 K.

Cette forme est quadratique avec

$$a = 10{,}720\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}348\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0{,}4988.$$

Les études radiocristallographiques du Tl (VS) sont en cours.

Nous servant de la méthode des quatre pointes en ligne adaptée à une cellule mise au point par Casalot [5], nous avons déterminé la conductivité électrique en fonction de la température sur un barreau de Cu (VS) fritté à 300°C. Ces mesures ont été effectuées entre 77 et 363 K (courbe 1) domaine imposé d'une part par les possibilités de notre cellule de mesure, d'autre part par les conditions de stabilité du Cu (VS).

Le pouvoir thermoélectrique a été déterminé par la mesure de l'effet Seebeck entre 183 et 297 K (courbe 2). Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites entre 77 et 280 K (courbe 3). Ainsi que l'illustrent ces courbes, il sort de ces mesures que Cu (VS) présente selon les températures soit une conduction de type métallique (forme quadratique), soit une conduction de type semi-conducteur (cubique).

Conclusions. — La comparaison des réactions (*b*) et (*c*) nous prouve que Cu (VS) se forme à 350°C et qu'entre 350 et 500°C cette molécule se rompt en VS et Cu. La présence du sulfure VS en tant que fragment du ternaire Cu (VS) nous démontre l'existence de la liaison V—S, mais ne nous permet pas de déterminer la position de l'atome de cuivre et son mode de liaison.

D. G. Craig et N. C. Stephenson ont établi la structure cristallographique de CuAsS, homologue du Cu (VS) [6]. Selon leurs travaux, l'arrangement des atomes dans le groupement monomère de la lautite est Cu—As—S. Conformément aux résultats de ces auteurs et à nos travaux antérieurs [7] nous pensons que les atomes se rangent de la même façon que dans la lautite et nous écrivons Cu (VS).

L'ensemble des propriétés électriques et magnétiques prouvent l'existence des liaisons covalentes dans la molécule de Cu (VS). Le caractère métallique confirme l'hypothèse que nous avons émise pour la position des atomes de cuivre dans les composés Cu (PX), hypothèse que nous croyons valable pour Cu (VS).

La parenthèse qui isole le groupement VS de l'atome de cuivre met en évidence notre hypothèse sur la structure chimique du composé. Par homologie nous adoptons la même écriture pour Tl (VS).

Les études de structures nous apporterons plus de lumière sur ce travail.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 701.
(2) J. Kamsu Kom, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 727.
(3) R. Pastant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1545.
(4) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 1325-1336, Pergamon Press, Inc., U. S. A.
(5) A. Casalot, *Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1968.
(6) D. G. Craig et N. C. Stephenson, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 543.
(7) J. Kamsu Kom, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1964, p. 26.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 812,
Yaoundé,
République Unie du Cameroun.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés des métalli-11-tungstosilicates.* Note (*) de MM. André Tézé et Pierre Souchay, présentée par M. Georges Chaudron.

Les stabilités de quelques métalli-11-tungstosilicates sont comparées. L'étude de leur comportement en fonction du pH a permis d'obtenir d'une part l'acide chromi-11-tungstosilicique et d'autre part de mettre en évidence une dimérisation du ferri-11-tungstosilicate.

Dans ce qui suit l'anion 11-tungstosilicique $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ sera désigné par A^{8-}. Nous envisagerons ici le comportement des composés formés avec les ions métalliques di- et tri- valents.

Action des acides. — Les composés de Al^{III}, Fe^{III}, Cr^{III} résistent à l'action des acides, à tel point que l'acide $(ACrOH_2)H_5$ a pu être obtenu cristallisé; sa préparation est décrite par ailleurs ([1]) et sa courbe de titrage protométrique met bien en évidence cinq acidités fortes.

Les composés de métaux bivalents sont au contraire aisément décomposés : on l'a constaté dans le cas de Co^{II} par potentiométrie et spectrophotométrie; ainsi, pour une solution 4.10^{-3} M en milieu NaCl, 0,8 M; la proportion décomposée est 0,12 à pH 2,6 et 0,51 à pH 1,4.

Leurs stabilités relatives ont été obtenues, en mettant en compétition ([5]) deux ions métalliques bivalents M et M′ en excès par rapport à A^{8-}, et déterminant la constante K de l'équilibre

$$AM^{6-} + M'^{++} \rightleftharpoons AM'^{6-} + M^{++}$$

qui est égale aux rapports des constantes K_M ou $K_{M'}$, des équilibres

$$A^{8-} + M^{++}\ (\text{ou } M') \rightleftharpoons AM^{6-}\ (\text{ou } M') \ : \quad K = \frac{K_{M'}}{K_M}.$$

ACo^{6-} (M = Co) est utilisé comme base de comparaison. En mesurant l'absorption à 545 nm et en tenant compte de celle (20 fois plus faible) de Co^{II} libéré, on détermine

$$K = \frac{K_{M'}}{K_{Co}} : \quad 0{,}80\ (\text{Ni}), \quad 0{,}55\ (\text{Zn}), \quad 0{,}27\ (\text{Cu}), \quad 0{,}14\ (\text{Mn}).$$

Pour Fe^{II} dont le complexe noir est fortement absorbant dans tout le spectre, on oppose son absorption à celle de AZn^{6-} incolore; on établit ainsi

$$\frac{K_{Zn}}{K_{Fe}} = 0{,}70; \qquad \text{donc} \quad \frac{K_{Fe}}{K_{Co}} = 0{,}8.$$

Les stabilités se rangent ainsi dans l'ordre :

$$Co > Ni = Fe > Zn > Cu > Mn,$$

Pour l'élément trivalent Fe^{III}, la compétition avec Co^{II} n'est pas utilisable, l'équilibre étant totalement déplacé en faveur de AFe^{III}.

Par contre la potentiométrie permet de comparer les stabilités de $[AFe^{III\,5-}]$ et $[AFe^{II\,6-}]$.

Une solution ferrique est ajoutée à une solution de $[AFe^{II\,6-}]$ en tampon acétique, à raison de x équivalent par mole de complexe ferreux; un saut

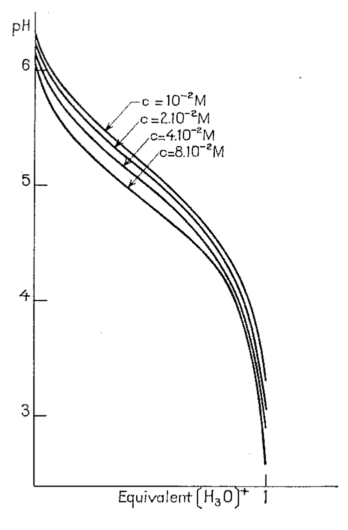


Fig. 1

très net du potentiel redox E a lieu pour $x = 1$. Puisque Fe^{III} déplace pratiquement Fe^{II} de façon totale, on établit aisément que

$$K = \frac{[AFe^{III\,5-}][Fe^{II}]}{[AFe^{II\,6-}][Fe^{III}]} = \frac{x}{1-x}\,10^{\frac{E_0-E}{60}},$$

où E_0 = potentiel standard apparent (en mV) du système Fe^{III}-Fe^{II} déterminé par une expérience témoin dans les mêmes conditions. On aboutit ainsi à une valeur de K de l'ordre de 15 000.

Afin de déterminer la constante de stabilité du complexe ferrique :

$$K_{Fe^{III}} = \frac{[AFe^{III\,5-}]}{[A^{8-}][Fe^{III}]},$$

on ajoute, dans un mélange ferreux-ferrique, en milieu acide, (où le complexe ferreux n'existe pas), davantage de A^{8-} qu'il n'y a de fer (III).

On posera que $[AFe^{III\,5-}]$ est égal à la concentration de fer (III) introduite; $[Fe^{III}]$ libre est déterminé à partir de E, la concentration en Fe^{II} étant égale à celle introduite. Quant à A^{8-} de départ, il est à l'état de H_2A^{6-} dont la concentration est égale à la différence des concentrations initiales de A^{8-} et Fe (III). On passe de la concentration de H_2A^{6-} à

celle de A^{8-} en connaissant ses deux constantes d'ionisation; on obtient ainsi $K_{Fe(III)} = 6.10^{17}$.

Par un chemin inverse, les constantes de stabilité des composés de métaux divalents peuvent être calculées.

Action des bases. — Le cas où le métal est divalent a déjà été décrit ([2]), nous reviendrons sur celui des métaux trivalents, que nous avions déjà

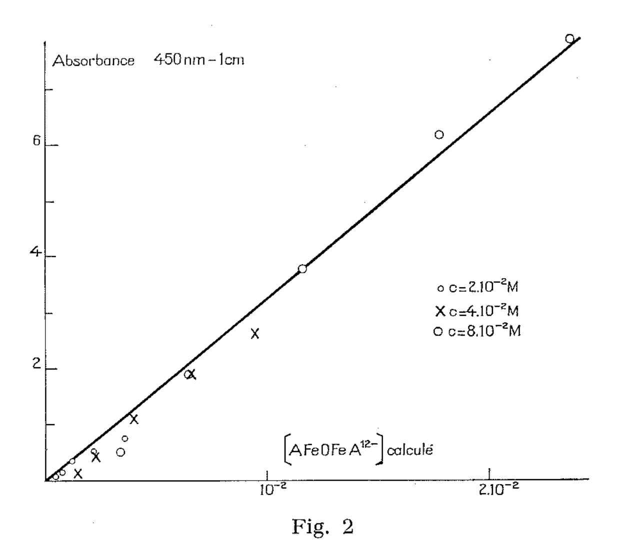


Fig. 2

étudié ([3]) et où l'on aboutit, après addition de 18 équiv. par mole d'ion $AM^{III}OH_2^{5-}$ à la précipitation de l'hydroxyde et formation de WO_4^{--} et $HSiO_3^-$.

En réalité, l'addition du premier équivalent de OH^- met en évidence une acidité faible, qui doit être celle d'une molécule H_2O attachée coordinativement au métal : on pense en effet que M serait lié à cinq oxygènes des groupes tungstiques, et l'hexacoordinence, complétée par une molécule H_2O ([4]), de caractère acide, en raison de la coordination (action électrophile de M^{III}).

Dans le cas de Cr (III) on assiste effectivement à un véritable équilibre acidobasique.

De même pour le composé d'aluminium, on obtient un saut de pH pour 1 équiv. mais la forme basique étant peu stable, il précipite de l'alumine à la longue.

Pour le composé ferrique, l'alcalinisation permet également de mettre en évidence une acidité faible : la solution, initialement jaune, vire au marron foncé, et un sel $[AFe^{III}\text{-}OH]\,K_6$, $n\,H_2O$ a pu être isolé.

Une étude protométrique a été effectuée en titrant par HCl une solution de ce dernier sel, en milieu LiCl 5 M, à raison de x équivalent

HCl ($0 \leq x \leq 1$) par mole de sel, et pour diverses concentrations c de celui-ci.

Lorsque c est compris entre (1,25 et 10) 10^{-3} M, c n'a pratiquement pas d'influence sur le pH (à x égal) (*fig.* 1), comme pour Cr (III) : c'est l'indice d'un équilibre acidobasique simple de pK_A 5,19

Pour des c plus élevés, les courbes se déplacent vers les pH plus faibles lorsque c croît; les écarts $\Delta pH/\Delta \log c$ tendent vers $-1/2$ aux c les plus élevés, ce qui correspond à une dimérisation en $AFe-O-FeA^{12-}$ de constante K_C. On peut montrer que

$$2\,K_A^2\,\frac{K_c}{[H^+]} = \frac{1-x}{cx^2}\,[H^+] - \frac{K_A}{cx},$$

K_A ayant été déterminé ci-dessus, le second membre de cette expression porté en fonction de $1/[H^+]$ donne sensiblement une droite, dont la pente permet d'obtenir $K_c = 40\ M^{-1}$.

En portant, à 450 nm, l'absorbance pour diverses valeurs de x et c en fonction de la concentration calculée du dimère (au moyen des formules précédentes) les différents points s'alignent sur une droite (l'absorbance du monomère est négligeable) (*fig.* 2), ce qui vérifie bien l'existence du dimère.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) A. Tézé, *Thèse*, Université de Paris VI, 1973.
(2) C. Tourné et G. Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(3) A. Tézé et P. Souchay, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
(4) L. C. W. Baker et J. S. Figgis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3794.
(5) M. Bauchet, C. Tourné et G. Tourné, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 407.

Laboratoire de Chimie IV,
L. A. au C. N. R. S. 146,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle sur des arènes en milieu Friedel-Crafts.* Note (*) de MM. **Pierre Guenot** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle réagit sur les arènes au niveau du carbone hydroxylé, en présence d'acides de Lewis tels que le chlorure d'aluminium, le trifluorure de bore ou son complexe avec l'acide orthophosphorique. L'ester β-arylé formé, ou l'acide correspondant, se cyclisent dans certains cas en indanones.

La condensation de type Friedel-Crafts avec des alcools (primaires, secondaires, tertiaires) a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2), (3)]. Cette réaction a été peu étudiée dans le cas de composés bifonctionnels contenant un groupe hydroxyle en β. En particulier celui des esters β-hydroxylés ou des acides correspondants n'a fait à notre connaissance, l'objet d'aucune étude systématique. Une Note de R. T. Hart (4) signale cependant un essai de condensation négatif de l'acide hydracrylique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons abordé le problème de la condensation d'esters β-hydroxylés sur le benzène et sur des aromatiques mono et di-substitués de façon à étudier, d'une part le site de condensation sur l'ester-alcool, et d'autre part le site d'attaque sur le cycle aromatique. En premier lieu nous avons choisi l'hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle **2** car il possède une fonction alcool tertiaire, et l'effet des groupements donneurs sur le carbone 3 favorisera la formation éventuelle d'un carbocation.

Cet ester β-hydroxylé **2** est préparé par synthèse de Réformatsky en condensant l'acétone sur le bromacétate d'éthyle dans le méthylal (5).

L'action de **2** sur les arènes aboutit à la formation d'esters β-arylés **3**, et également des acides correspondants **4**, la transformation de l'ester en acide pouvant se faire avant ou après la condensation.

X–C₆H₄ + HO—C(CH₃)₂—CH₂—COOR ⟶ X–C₆H₄—C(CH₃)₂—CH₂—COOR ⟶ X–(indanone, 3,3-(CH₃)₂, C=O)

1 **2** **3** ($R = C_2H_5$), **4** ($R = H$) **5**

On obtient également avec certains aromatiques et dans certaines conditions une seconde substitution électrophile sur le cycle aromatique par cyclisation de l'acide ou de l'ester, ce qui donne lieu à la formation d'indanone-1 **5**.

Nous avons fait varier différents paramètres (catalyseur, solvant, température, temps de réaction) afin d'examiner leur influence sur l'obtention préférentielle de certains composés et sur les conditions optimales de condensation.

Les condensations ont été effectuées avec les aromatiques suivants : benzène, toluène, anisole, ortho-xylène et ortho-diméthoxybenzène (ou vératrole). Les acides de Lewis de réactivité variée comme $AlCl_3$, BF_3, $BF_3-H_3PO_4$, $FeCl_3$, H_2SO_4 sont employés avec des solvants polaires ou non polaires : nitrométhane, nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, éther de pétrole ou l'aromatique lui-même.

Les esters et acides β-arylés **3** et **4** et les indanones **5** sont rassemblés dans les tableaux A et B.

Tableau A (*)

	X	F (°C) ou É (°C)	F (°C) (litt.)	ν (C=O) (cm^{-1})	δ (CH_2) (10^{-6})
3 *a*..	H	$88/_1$	–	1730	2,48
4 *a*..		58	58–59,5 [6]	1710	2,59
3 *b*...	CH_3-4	$96/_1$	–	1734	2,45
4 *b*...		76	77 [7]	1710	2,53
3 *c*...	OCH_3-2	$106/_1$	–	1730	2,75
4 *c*...		71	–	1708	2,81
3 *d*...	OCH_3-4	$112/_1$	–	1730	2,45
4 *d*...		88	–	1710	2,53
3 *e*...	CH_3-3, CH_3-4	$110/_1$	–	1733	2,43
4 *e*...		97	–	1710	2,55
3 *f*...	OCH_3-3, OCH_3-4	$138/_1$	–	1730	2,45
4 *f*...		95	–	1708	2,55

Tableau B (*)

	X	F (°C) ou É (°C)	F (°C) ou É (°C) (litt.)	ν (C=O) (cm^{-1})	δ (CH_2) (10^{-6})
5 *a*...	H	$125/_{15}$	$130\text{-}132/_{18}$ [8]	1720	2,45
5 *b*...	CH_3-5, CH_3-6	84	–	1713	2,45
5 *c*...	CH_3-6, CH_3-7	68,5	–	1708	2,48
5 *d*...	OCH_3-5, OCH_3-6	67	70 [9]	1703	2,38

(*) Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » modèle 257, avec le tétrachlorure de carbone comme solvant. Les spectres de RMN ont été effectués avec un appareil « JEOL » J. N. M. C 60 H; le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

Dans le tableau C sont rassemblées quelques conditions de réactions qui sont les plus marquantes pour l'ortho-xylène parmi les nombreuses effectuées. Celui-ci a été choisi comme arène de base, car il est le seul

à pouvoir se condenser en présence de tous les catalyseurs précédemment cités, puis cette étude a été étendue aux autres aromatiques.

En plus des produits de condensation on isole également de l'acide β, β-diméthyl acrylique qui provient de la deshydratation de l'acide β-hydroxylé.

TABLEAU C

Rapport molaire catalyseur/**2** (**)		Ortho-xylène	Solvant (cm³)		T (°C)	Tps (h)	**3** *e*	**4** *e*	**5** *b*	**5** *c*
H_2SO_4	4...	30 cm³	–		20	9	10	8	0,2	0,3 (*)
	4...	»	–		60	18	5	36	13	20 (*)
	5...	»	–		60	18	2	20	18	30
$AlCl_3$	2...	0,04 M	CS_2	40	35	5	22	34	–	–
	3...	»	»	»	35	6	13	50	3	1 (*)
	3...	»	»	»	35	18	8	42	4	2,5 (*)
	6...	»	»	»	35	8	8	30	6	4
	3...	»	φ–NO_2	40	40	6	15	6	1	0,5
	3...	30 cm³	–		20	5	12	10	–	–
	3...	»	–		40	18	25	35	10	5,5 (*)
$FeCl_3$	3...	30 cm³	–		20	48	10	5	30	45
BF_3	1...	30 cm³	–		20	20	–	–	–	– (*)
	2...	»	–		20	30	34	16	2	2 (*)
	3...	»	–		60	8	46	25	11	12
BF_3—H_3PO_4	2...	30 cm³	–		20	20	–	–	–	– (*)
	2...	»	–		60	6	38	12	–	– (*)
	4...	»	–		20	20	60	25	0,2	0,3 (*)
	6...	»	–		60	8	42	22	3	5
	5...	0,04 M	CCl_4	30	60	8	30	22	14	20

(*) Cas où l'on isole de l'ester **2** ou de l'acide β, β-diméthyl acrylique.
(**) Quantité d'ester **2** : 0,04 M.

L'étude des différents paramètres nous a montré d'une part qu'il était possible d'obtenir la formation prépondérante soit d'ester soit d'indanone, en choisissant de façon précise certains facteurs, et d'autre part que le trifluorure de bore gazeux ou son complexe avec l'acide phosphorique était le meilleur catalyseur pour ce type de condensation.

D'une façon générale, l'augmentation de la quantité de catalyseur et celle du temps de réaction favorisent la formation des indanones, mais aussi celle des produits secondaires, c'est pour cette dernière raison qu'on limite la température de réaction à 60°C.

Le fait que l'on n'obtienne pas d'indanones dans le cas de l'anisole et du toluène peut s'expliquer de la façon suivante : le carbone situé en ortho de la chaîne latérale est défavorisé pour une seconde attaque électrophile puisqu'il se trouve en méta d'un groupement méthyle ou méthoxy;

en outre, comparativement au cas de l'ortho-xylène et du vératrole, il ne comporte pas de méthyle ou de méthoxy en ortho ou para.

L'étude de certains points du mécanisme se poursuit actuellement au laboratoire afin de savoir si la déshydratation de l'ester β-hydroxylé se fait préalablement à la condensation, ce qui entraînerait une modification de la stéréochimie du carbone 2. D'autre part, des essais de généralisation à des fonctions alcool primaire et secondaire sont en cours.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) J. F. Mc Kenna et F. J. Sowa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 470.
(2) D. Nightingale et L. I. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 101.
(3) R. C. Huston et T. Y. Hsieh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 439.
(4) R. T. Hart et R. F. Tebbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3286.
(5) J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2471.
(6) F. C. Whitmore, C. A. Weisberger et A. C. Shabica, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1469.
(7) J. Colonge et L. Pichat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 177.
(8) Buu-Hoï et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 812.
(9) F. H. Marquardt, *Helv. Chim. Acta*, 48 (7), 1965, p. 1476.

Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3 a pentalène. Sur une nouvelle méthode de synthèse du méthyl-2 pyrazolo-*[1.5-*a*] *benzimidazole.* Note (*) de Mme **Sylviane Mignonac-Mondon**, MM. **José Elguero** et **René Lazaro**, transmise par M. Max Mousseron.

Une nouvelle méthode de synthèse est proposée pour atteindre le noyau du pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole, dont on décrit quelques propriétés spectroscopiques qui constituent une première approche au problème de la tautomérie de ces systèmes hétérocycliques.

Poursuivant nos recherches sur les systèmes hétéroaromatiques dérivés de l'aza-3 *a* pentalène ([1]), nous nous sommes intéressés au noyau du pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole (I), benzologue de l'imidazo-[1.2-*b*] pyrazole décrit par nous dans un travail récent ([4]). Le produit peut présenter trois formes tautomères (I *a*), (I *b*) et (I *c*), dont seulement les deux premières sont « aromatiques » selon la définition de Hückel (elles ont 14 électrons π).

I a I b I c

Gupta et Ghosh ([5]) ont décrit un dérivé du méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole possédant un groupe carbéthoxy en position 1 avec une structure de type (I *c*), mais sans aucune preuve.

Le produit (I) ainsi que d'autres dérivés du même noyau hétérocyclique ont fait l'objet d'une série de Brevets « Agfa » et « Bayer » ([6]) : deux voies très proches de synthèse y sont proposées (*o* NPH : *o*-nitrophénylhydrazine) :

$CH_3COCH_2CO_2Et$ —o NPH→ ; —H_2→ ; —Δ→ I

$CH_3-C(NH_2)=CH-CN$ —o NPH→ ; —H_2→ ; —Δ→ I

Nous avons tenté une nouvelle voie de synthèse, utilisant les additions nucléophiles sur les arynes, voie que nous avions essayée avec succès

pour la synthèse d'autres systèmes hétérocycliques condensés [(7), (8)] (*o* ClPH : *o*-chlorophénylhydrazine) :

$$CH_3-C(NH_2)=CH-CN \xrightarrow{oClPH} CH_3-C(=N-NH-C_6H_4Cl)-CH_2-CN \xrightarrow{H^+} \text{IV} \xrightarrow[NH_3]{K} \text{I}$$

II III IV

On chauffe 14 h à reflux dans l'alcool des quantités équimoléculaires d'*o*-chlorophénylhydrazine et de diacétonitrile (II) (9) : on obtient avec un rendement de 80 % le produit (III), F 78° (éther de pétrole) (10), $\nu_{C\equiv N}$ à 2 255 cm^{-1} (solution chloroformique), déplacements chimiques en RMN : CH_3 à 1,93 (s), CH_2 à 3,37 (s), protons aromatiques : entre 6,63 et 7,66 en échelle δ (solvant, deutériochloroforme). Par reflux, 14 h, dans l'éthanol contenant quelques gouttes d'acide sulfurique, l'hydrazone se cyclise en aminopyrazole (IV), F 99-101° (éther-alcool), Rdt 80 % (on a pu obtenir directement ce dernier produit avec un rendement de 70 % en chauffant à reflux le diacétonitrile et le chlorhydrate d'*o*-chlorophényl-hydrazine).

TABLEAU I

Spectres RMN (*) *de l'o-chlorophényl*-1 *méthyl*-3 *amino*-5 *pyrazole* (IV)

Solvant	CH_3	CH	Protons aromatiques	NH_2
CCl_4	2,14 (s)	5,24 (s)	7,4 (m)	3,70 (é)
$CDCl_3$	2,20 (s)	5,40 (s)	7,4 (m)	3,87 (s)
C_6D_6	2,26 (s)	5,30 (s)	6,6 à 7,35 (m)	3,28 (é)
C_2D_6SO	2,07 (s)	5,25 (s)	7,45 à 7,75 (m)	4,94 (é)

(*) s : singulet; m : multiplet; é : signal élargi.

La relative insensibilité du signal du méthyle aux effets de solvant (11) apporte une confirmation de la structure méthyl-3 amino-5 du produit (IV).

Un essai de cyclisation du produit (IV) par l'iodure cuivreux en milieu alcalin [variante de la réaction d'Ullmann (12)] ne conduit à aucun produit défini; par contre, en opérant comme suit on a pu préparer le méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole : on dissout 1,56 g de potassium dans 500 cm^3 d'ammoniac liquide (en additionnant au milieu de la réaction quelques cristaux de nitrate ferrique), on ajoute ensuite 2,1 g de produit (IV) et on laisse agiter pendant 30 mn (la couleur passe du gris à l'orange-marron), on ajoute 0,6 g de chlorure d'ammonium et on laisse évaporer l'ammoniac; le résidu est repris par 50 cm^3 d'eau et extrait au chloroforme : du filtrat chloroformique, par évaporation, on obtient un solide rose, Rdt 60 %, qui donne des cristaux blancs par sublimation, F 240° (sublime), spectre ultraviolet (éthanol 95) : 229 nm (ε = 26 200) et 306 nm (ε = 10 200).

TABLEAU II

Spectres RMN du méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] *benzimidazole* (I)

Solvant	CH_3	CH	Protons aromatiques	NH_2
$CDCl_3$ (*).......	2,46 (s)	5,58 (s)	7,10 à 7,90 (m)	–
C_2D_6SO.........	2,35 (s)	5,64 (s)	7,10 à 7,75 (m)	11,2 (é)
CF_3CO_2H........	2,68 (m)	6,32 (m)	7,45 à 8,00 (m)	10,35 (é)

(*) Le produit est peu soluble dans ce solvant, le spectre a été enregistré à 53°C (tous les autres spectres RMN de cette publication ont été enregistrés à 37°C).

Seuls les tautomères (I *a*) et (I *b*) sont compatibles avec ces spectres; de plus, l'absence de couplage entre le méthyle en position 2 et le proton en position 1, conduit, par analogie avec les résultats obtenus dans la série du pyrazole ([11]), à postuler comme plus probable le tautomère (I *b*).

Le produit ainsi obtenu est identique (point de fusion, spectre RMN) au produit préparé selon les Brevets « Agfa » et « Bayer » ([6]) : la Société « Agfa-Gevaert N. V. » nous a fait un don généreux de méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole (I).

(*) Séance du 9 avril 1973.

([1]) Cette publication est la sixième de la série; derniers mémoires, références ([2]), ([3]) et ([4]).

([2]) J.-M. FORNIÉS MARQUINA et J. ELGUERO, *Rev. Acad. Ciencias Ex. Fis-Quim. Nat. Zaragoza*, 27, 1972 (sous presse).

([3]) R.-M. CLARAMUNT, R. GRANADOS et E. PEDROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 (sous presse).

([4]) J. ELGUERO, R. JACQUIER et S. MIGNONAC-MONDON, *J. Hel. Chem.*, 10, 1973 (sous presse).

([5]) D. DAS GUPTA et T. N. GHOSH, *Science and Culture* (Calcutta), 4, 1939, p. 739; *Chem. Abstr.*, 33, 1939, p. 7299.

([6]) Brevets belges nos 579.898 (20 juin 1959), 621.241 (9 août 1962), 635.490 (26 juillet 1963), 643.802 (14 février 1964), 642.347 (10 janvier 1964). Le point de fusion du produit (I), F 246-248°, est donné dans le Brevet « Bayer », Deutsches Patentamt n° 1.099.349 (9 février 1961).

([7]) J. ELGUERO, R. JACQUIER et G. TARRAGO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2876.

([8]) J. ELGUERO, R. JACQUIER, A. HAQ et G. TARRAGO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3136.

([9]) E. BULLOCK et B. GREGORY, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 332.

([10]) Tous les produits décrits dans la présente publication donnent des analyses correctes.

([11]) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1242.

([12]) C. CHIRIAC, L. STOICESCU-CRIVETZ et I. ZUGRAVESCU, *Rev. Roum. Chim.*, 14, 1969, p. 1263.

Laboratoire de Synthèse
et d'Étude physicochimique d'hétérocycles azotés,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équation d'état de mélanges binaires de particules rigides, de symétrie sphérique en phase fluide. L'équation d'état.* Note (*) de M. Léo Degrève, présentée par M. Paul Laffitte.

Une équation d'état de mélanges binaires de particules sphériques et rigides, en phase fluide est obtenue par le développement en série de l'intégrale de configuration et par la sommation des termes obtenus.

1. Introduction. — L'étude des propriétés thermodynamiques, à partir des propriétés microscopiques, des systèmes physiques peut être réalisée par la résolution des fonctions de partition [(1), (2)]. Le problème a déjà été résolu pour des systèmes gazeux (2) et est raisonnablement bien connu pour certains systèmes solides (3). Dans le cas des liquides, la difficulté est de trouver la relation entre la disposition des molécules dans l'espace (la structure) et les potentiels d'interaction intermoléculaires (4); aussi sont utilisées certaines approximations soit sur la structure du système, soit sur les potentiels d'interaction. Un modèle d'énergie d'interaction est celui de sphères rigides (le potentiel est nul quand les centres des sphères sont éloignés d'une distance supérieure à la somme des rayons et est infini quand cette même distance est inférieure ou égale à cette somme). Ce potentiel est très artificiel mais il est permis de considérer qu'à haute température et à pression élevée les molécules réelles se comportent comme des particules rigides (5).

Un développement en série de puissances de la fonction de partition d'un mélange binaire de particules sphériques, rigides, à trois dimensions sera recherché, chaque terme en sera calculé en utilisant certaines approximations et la série entière sera sommée. Les relations thermodynamiques usuelles conduiront à la déduction d'une équation d'état.

2. Développement en série de la fonction de partition. — La petite fonction de partition d'un système de N_A sphères de rayon R_A et de N_B sphères de rayons R_B, occupant un volume V, est donnée, à une constante près, par l'intégrale de configuration $Z(N_A, N_B)$ où l'on supposera que l'énergie potentielle totale est la somme des énergies d'interaction des paires de particules (2). Si les particules sont rigides, il est possible de

développer l'intégrale de configuration en série de puissances de la variable $x = R_B/R_A \leqq 1$ de la manière suivante :

$$Z_x(N_A, N_B) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n Z_x(N_A, N_B)}{\partial x^n}\bigg]_{x=1} \frac{(x-1)^n}{n!}.$$

Le coefficient de n'importe quel terme d'ordre n peut être calculé en utilisant les propriétés du potentiel d'interaction.

Coefficient du terme où $n = 0$. — Quand $n = 0$, le coefficient est simplement égal à l'intégrale de configuration d'un système de $N = N_A + N_B$ sphères rigides de rayons égaux à R_A, système qui, dans la suite, sera appelé idéal. Cette intégrale de configuration est supposée connue.

Coefficient du terme où $n = 1$. — Il est utile de définir une fonction g_{ij} telle que $g_{ij} = \exp - \left(u\left(|\vec{r}_{ij}|\right)/k\,T\right)$ où $u\left(|\vec{r}_{ij}|\right)$ est le potentiel d'interaction entre les particules i et j; $|\vec{r}_{ij}|$ la distance entre les centres de i et j; k la constante de Boltzmann et T la température absolue. On obtient donc le coefficient du terme où $n = 1$:

$$(1)\quad \frac{\partial Z_x(N_A, N_B)}{\partial x}\bigg]_{x=1} = \frac{\partial}{\partial x}\int \underset{V}{\cdots} \int (d\vec{r})^N \prod_{i,j} g_{ij}\bigg]_{x=1} \qquad \text{où} \quad (d\vec{r}) = d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N.$$

On supposera qu'il est permis de changer l'ordre de la dérivation et de l'intégration.

Il existe trois types différents de termes g_{ij} : un type relatif aux paires A-A, un autre relatif aux paires A-B et le troisième relatif aux paires B-B. Seulement les deux derniers sont fonctions de x et donneront une dérivée différente de zéro.

Paires A-B. — Définissons le vecteur $\vec{y}_{AB}$ de la manière suivante :

$$\vec{r}_{AB} = \vec{r}_A - \vec{r}_B = (1 + x)\,\vec{y}_{AB},$$

où $\vec{r}_{AB}$ est le vecteur reliant les centres des particules A et B considérées (qui est une paire quelconque entre les $N_A\,N_B$ paires A-B : le raisonnement s'étend facilement à toutes les autres paires A-B).

La dérivée de la fonction g_{AB} par rapport à x prend la forme

$$(2)\quad \frac{\partial g_{AB}}{\partial x} = \frac{\partial g_{AB}}{\partial|\vec{r}_{AB}|}\,\frac{\partial|\vec{r}_{AB}|}{\partial x} = \frac{1}{1+x}|\vec{y}_{AB}|\,\delta\left(R_A - |\vec{y}_{AB}|\right),$$

où $\delta\left(R_A - |\vec{y}_{AB}|\right)$ est une fonction « delta » de Dirac et $|\vec{y}_{AB}|$ est la longeur du vecteur $\vec{y}_{AB}$.

Paires B-B. — On définit $\vec{y}_{BB}$ par la relation $\vec{r}_{BB} = 2\,x\vec{y}_{BB}$ de sorte que

$$(3)\quad \frac{\partial g_{BB}}{\partial x} = x^{-1}|\vec{y}_{BB}|\,\partial\left(R_A - |\vec{y}_{BB}|\right).$$

En introduisant les équations (2) et (3) dans la relation (1), on obtient

$$\frac{\partial Z_x(N_A, N_B)}{\partial x} = N_B (N_B - 1 (2x)^{-1} \iint d\vec{r}_{B,1}\, d\vec{r}_{B,2} \left| \vec{y}_{BB} \right|$$

$$\times \left| \delta (R_A - |\vec{y}_{BB}|) \int \ldots \int (d\vec{r})^{N-2} \exp - \frac{U(-1)}{kT} \right.$$

$$+ N_A N_B (1 + x)^{-1} \iint d\vec{r}_{A,1}\, d\vec{r}_{B,2} \left| \vec{y}_{AB} \right|$$

$$\times \delta (R_A - |\vec{y}_{AB}|) \int \ldots \int (d\vec{r})^{N-2} \exp - \frac{U(-1)}{kT},$$

où, dans le premier terme, $d\vec{r}_{B,1}$ et $d\vec{r}_{B,2}$ sont les éléments de volume relatifs aux positions des deux particules dont la fonction g_{ij} a été dérivée et $U(-1)$ est l'énergie potentielle totale moins l'énergie d'interaction de la paire i-j qui a été traitée. Les notations du deuxième terme sont identiques mais relatives aux paires A-B.

En utilisant l'approximation $N \gg 1$ et $g_{ij}^2 = g_{ij}$ (ce qui introduit une erreur de l'ordre du terme considéré divisé par N), on obtient, après usage des propriétés de la fonction delta :

$$\frac{\partial Z_x(N_A, N_B)}{\partial x} = 4\pi R_A^3 N_B (N - 1) Z_x (N_A, N_B - 1).$$

Les approximations utilisées sont justifiables *a posteriori* par la forme de la série qui sera obtenue [*voir* équation (5)].

Coefficient pour n quelconque. — Dans les approximations indiquées ci-dessus, le coefficient du terme général est

$$\left.\frac{\partial^n Z_x(N_A, N_B)}{\partial x^n}\right]_{x=1} = N^{2n} x_B^n e^{-2n} (4\pi R_A^3)^n Z_x (N_A, N_B - n)\Big]_{x=1}. \tag{4}$$

où x_B est la fraction molaire de B.

3. L'ÉQUATION D'ÉTAT. — En substituant les coefficients donnés par l'équation (4) dans l'intégrale de configuration et en utilisant le fait que [(5), (6), (8)] : $Z_1(N) = a^N/N\,!$, on obtient, dans l'approximation $N \gg 1$:

$$\frac{Z_x(N_A, N_B)}{Z_1(N_A, N_B)} = \frac{N\,!}{N_A\,!\, N_B\,!} \sum_{n=0} \frac{1}{n\,!} \left[\frac{N^2 x_B\, 4\pi R_A^3 (x-1)}{a\, e^2} \right]^n \tag{5}$$

$$= \frac{N\,!}{N_A\,!\, N_B\,!} \exp \frac{N^2 x_B\, 4\pi R_A^3 (x-1)}{a\, e^2}.$$

De la relation (5), on tire l'équation d'état suivante :

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{P_0 V}{NkT} + \frac{N x_B\, 4\pi R_A^3 (1-x)}{e^2} \frac{V}{a^2} \left.\frac{\partial a}{\partial V}\right)_{T,N}, \tag{6}$$

où p est la pression du système imparfait et p_0 la pression du système idéal (7).

4. Conclusion. — En utilisant les propriétés du potentiel d'interaction entre paires de particules rigides, il est possible de développer l'intégrale de configuration en série de termes, en nombre limité (N_B), dont chacun peut être calculé de manière à former une série exponentielle de sorte que les approximations ne doivent pas introduire de grandes erreurs avant d'atteindre pratiquement 100 % du rayon de convergence. Cependant l'existence de ces approximations induit une erreur dans le résultat final.

L'équation d'état du système réel est exprimé comme une déviation de l'équation d'état du système idéal. Physiquement, le système réel devient identique au système idéal quand : le volume tend à l'infini, le rayon de la particule B est égal au rayon de la particule A et quand la fraction molaire de B est nulle.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, 1952.
(2) T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, Mc Graw-Hill, 1956.
(3) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley, 1956.
(4) B. Widom, *Science*, 157, 1967, p. 375.
(5) B. J. Alder, W. G. Hoover et D. A. Young, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 3688.
(6) F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Mc Graw-Hill, 1965.
(7) F. H. Ree et W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 939.
(8) W. G. Hoover et F. H. Ree, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 3609.

Faculté de Philosophie, Sciences et Lettres,
14100 *Ribeirão Preto, Brésil.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Évolution du système ternaire pentane-oxygène-dioxyde d'azote en phase gazeuse : compétition entre deux mécanismes réactionnels.* Note (*) de M. **Patrice Schmitz**, Mme **Monique Gros** et M. **Roger I. Ben-Aïm**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude cinétique de la réaction pentane-oxygène-dioxyde d'azote, met en évidence que deux mécanismes réactionnels sont en compétition. Leur importance relative est modifiée par variation de la concentration en dioxyde d'azote. Les enregistrements des effets thermiques permettent de distinguer une réaction lente d'oxydation et pic d'arrêt d'une part, une réaction de nitration non explosive, d'autre part.

Des travaux ont été entrepris pour déterminer l'influence d'une addition de dioxyde d'azote sur la réaction d'oxydation lente du pentane normal par l'oxygène moléculaire dans le domaine dit « de basse température » ($270^oC < T < 330^oC$). Il est apparu que deux mécanismes réactionnels, de nature différente, entrent en compétition avec une importance relative qui dépend de la composition du système en oxygène et en dioxyde d'azote.

L'appareillage est classique et permet une étude selon la méthode statique du pyromètre de Malard et Le Chatelier. Un réacteur sphérique, en verre « pyrex », de 110 ml, est placé dans un four maintenu à température constante. La variation de pression des gaz à l'intérieur du réacteur est enregistrée. Un thermocouple de chromel-alumel ($d = 0{,}05$ mm), dont la soudure est située au centre du réacteur, permet de mesurer la température du mélange réactionnel [1].

Dans le domaine de réaction lente, les enregistrements de variation de pression des mélanges de pentane et d'oxygène en fonction du temps, se présentent sous la forme d'une courbe sigmoïde. Le point d'inflexion de cette courbe correspond au maximum de vitesse de la réaction et détermine la période d'induction τ_2. Les enregistrements d'évolution de la température permettent d'évaluer la différence $\Delta T = T - T_0$ entre la température instantanée du milieu réactionnel et la température initiale des gaz. Les courbes représentatives de cette évolution sont sensiblement les dérivées par rapport au temps des courbes de variation de pression [2]. ΔT atteint donc la valeur maximale ΔT_M, à un instant très voisin de τ_2 [1].

Nous avons étudié l'influence d'une addition de dioxyde d'azote NO_2, en quantité croissante, à un mélange composé de 1 mole de pentane pour 2 moles d'oxygène, par l'observation des modifications des courbes de température.

Mélanges contenant de 1 a 10 % de dioxyde d'azote. — Pour une pression et une température déterminées, la période d'induction τ_2 augmente et l'échauffement ΔT_M diminue à mesure que la concentration en dioxyde d'azote croît. Ainsi on constate qu'à 320°C et pour une pression totale initiale de 25 Torr, l'élévation maximale de température passe de 8°C pour 1 % de dioxyde d'azote ($\tau_2 = 12$ s) à moins de 1°C ($\tau_2 = 5$ mn) pour 10 % d'additif, alors que pour le mélange de pentane et d'oxygène sans additif on obtient une flamme froide.

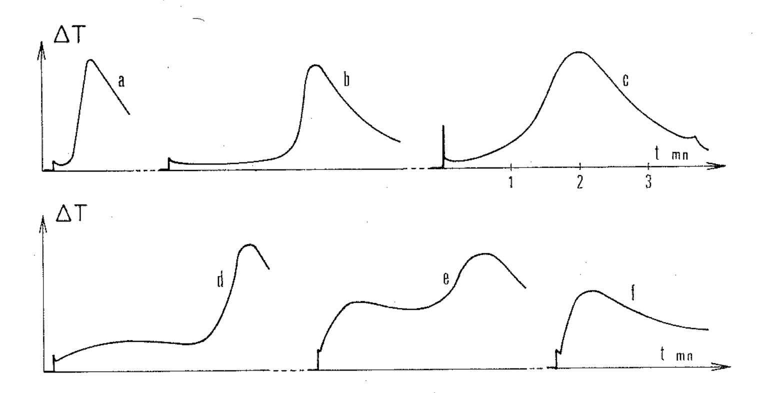


Fig. 1. — Enregistrements de température à 330°C pour des mélanges contenant des quantités croissantes de NO_2. (Les unités sur les axes ne sont pas uniformes.) : *a* : 2 %; *b* : 4 %; *c* : 7 % (280°C); *d* : 13 %; *e* : 15 %; *f* : 18 %.

Les enregistrements de l'effet thermique dû à la réaction lente sont représentés sur la figure 1.

En fin de réaction un pic de température (pic d'arrêt) ([3]) apparaît (*fig.* 1 *c*). Dans ce domaine de concentration, le dioxyde d'azote est inhibiteur de la réaction lente d'oxydation des hydrocarbures saturés. Nos résultats sont en accord avec ceux de Hermant, Déchaux et Lucquin ([4]).

Mélanges contenant de 10 a 18 % de dioxyde d'azote. — A mesure qu'augmente le taux de dioxyde d'azote, l'élévation maximale de température ΔT_M diminue et se produit de plus en plus tard. De façon concomitante, il apparaît un nouvel effet thermique entre l'instant initial et τ_2. A pression totale et température initiale fixées, cet effet prend de plus en plus d'importance à mesure que la concentration en NO_2 croît. Les enregistrements de température présentent autre un maximum $\Delta T'_M$ qui se produit à l'instant τ_1 ($\tau_1 < \tau_2$). On remarque que :

— cet effet thermique est provoqué par une réaction exothermique non explosive qui démarre dès l'instant initial; sa nature chimique est encore mal déterminée mais ce n'est sûrement pas une réaction en chaîne à ramification retardée;

— l'effet thermique associé à cette réaction est moins grand que celui qui est associé à la réaction d'oxydation dans des conditions expérimentales voisines.

Les enregistrements de pression et de température réalisés simultanément dans cette zone de concentration sont représentés sur la figure 2 I. Dans ce domaine de combustion de basse température, il suffit d'augmenter la pression totale du mélange pour obtenir une flamme froide ou normale précédée du premier maximum thermique $\Delta T'_M$.

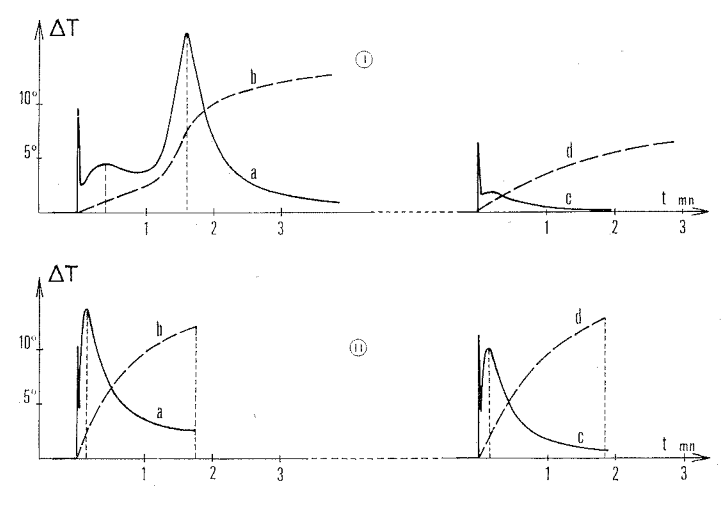


Fig. 2

I. — Température : 320°C; pression : 111 Torr.
a, *c* : enregistrements de température;
b, *d* : enregistrements de pression;
a, *b* : 28,3 % pentane-56,7 % O_2-15 % NO_2;
c, *d* : 28,3 % pentane-56,7 % N_2-15 % NO_2.

II. — Température : 320°C; pression : 152 Torr.
a, *c* : enregistrements de température;
b, *d* : enregistrements de pression;
a, *b* : 20 % pentane-40 % O_2-40 % NO_2;
c, *d* : 20 % pentane-40 % N_2-40 % NO_2.

Mélanges contenant de 18 a 80 % de dioxyde d'azote. — Le premier maximum thermique $\Delta T'_M$ se produit seul; le second, après avoir perdu rapidement de l'importance, disparaît complètement des enregis trements (*fig.* 1). Lors de l'addition progressive de NO_2, nous remarquons les phénomènes suivants, à pression et température initiales constantes :

1. Le délai d'échauffement maximal, τ_1, décroît, atteint un minimum vers 40 % de dioxyde d'azote, puis croît. Ainsi, par exemple, à 330°C, les délais varient entre 6 s pour 40 % de NO_2 et 10 s environ pour 18 et 80 % de NO_2 pour une pression de 200 Torr; ils sont de même compris entre 25 et 35 s pour une pression de 50 Torr sur toute l'étendue de la gamme de concentrations étudiées.

2. Simultanément, les valeurs du premier maximum de température $\Delta T'_M$ augmentent, passent par un maximum vers 40 % de NO_2, puis diminuent.

Pour préciser la nature chimique de la réaction exothermique liée à la présence de NO_2, nous avons, comme Enikolopyan et Konareva ([5]), réalisé des enregistrements simultanés de variation de pression et de température avec des mélanges n-C_5H_{12}-N_2-NO_2 dans les mêmes conditions que précédemment, en remplaçant seulement l'oxygène par de l'azote, gaz ayant des propriétés thermiques voisines de celles de l'oxygène. Le premier maximum seul se produit en l'absence d'oxygène, mais la valeur de $\Delta T'_M$ est plus importante en présence d'oxygène (*fig.* 2 II). Cependant cette différence, notable pour 15 % de NO_2, devient bien moins grande pour 40 % de NO_2. On peut donc conclure que :

— la réaction qui provoque le premier maximum thermique est liée principalement à la nitration de l'hydrocarbure;

— la réaction qui provoque le second maximum de température est liée principalement à l'oxydation de l'hydrocarbure;

— les deux réactions chimiques se produisent successivement. Dans certaines conditions deux maximums de température sont détectés;

— la présence de l'oxygène a un effet promoteur sur la nitration d'autant plus important que le rapport des concentrations d'oxygène et de dioxyde d'azote est plus grand;

— la présence du dioxyde d'azote a un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation.

La figure 2 met en évidence l'ensemble des caractères que nous venons de décrire sur l'isotherme 330°C.

(*) Séance du 2 mai 1973.

([1]) A. M. Diamy, R. I. Ben-Aïm et P. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1281.

([2]) M. Vanpée, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62, 1953, p. 285 et 468; 64, 1955, p. 235.

([3]) M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 827; R. I. Ben-Aïm et M. Lucquin, *Rev. I. F. P.*, XIII, 4, 1958, p. 438; M. Lefebvre et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 775 et 784.

([4]) G. Hermant, J.-C. Dechaux et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 473.

([5]) N. S. Enikolopyan et G. P. Konareva, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 3, 1960, p. 419.

Laboratoire
de Chimie générale,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CATALYSE. — *Étude du dépôt des métaux des groupes 7 a, 8, 1 b et 2 b sur alumine, silice ou silice-alumine.* Note (*) de MM. **Jean Pierre Brunelle** et **André Sugier**, présentée par M. Paul Laffitte.

La présente Note concerne l'étude de l'imprégnation contrôlée des métaux des groupes 7 *a*, 8, 1 *b* et 2 *b* déposés sur alumine, silice ou silice-alumine. Deux méthodes de contrôle de l'imprégnation d'un sel métallique sur un support de grande surface conduisant à un très haut degré de dispersion du métal ont été dégagées :

— Échange anionique d'une solution chlorhydrique d'un acide métallique de la forme $x\,H^+\,(MX_n)^{x-}$ (où M = Pt, Ir, Au, Pd, Rh, Re ou Os et X = O ou Cl) sur alumine.

— Échange cationique d'une solution amminée d'un sel de la forme $(MB_n)^{x+}\,x\,X^-$ (où M = Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Rh ou Ru; X = Cl, NO_3 ou SO_4; B = NH_3 ou $R—NH_2$) sur alumine, silice ou silice-alumine.

Introduction. — L'obtention d'un grand degré de dispersion d'un élément actif à la surface d'un support présente un intérêt double : d'une part, l'activité est en général proportionnelle à la surface du catalyseur, d'autre part, des cristallites petits et bien dispersés, auront peu tendance à se regrouper lors des traitements thermiques ultérieurs à l'imprégnation et la stabilité du catalyseur supporté en sera ainsi accrue.

L'échange ionique d'une solution et d'un support semble être la meilleure méthode pour obtenir une dispersion microscopique infinie de l'élément considéré, comme l'ont prouvé certains travaux relatifs au dépôt du platine ou du palladium sur silice [([1]) à ([4])]. Toutefois, un échange trop rapide de l'ion métallique avec le support fait apparaître une mauvaise dispersion macroscopique du métal.

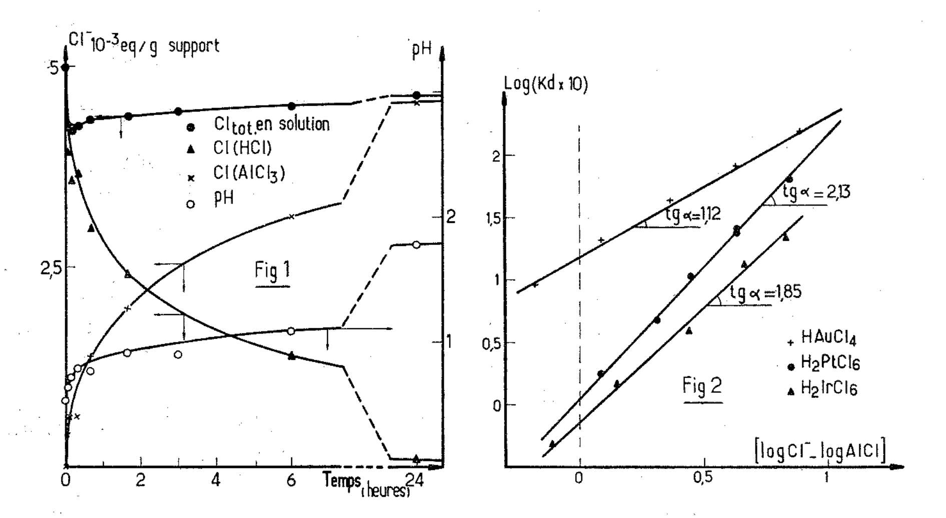
Nous avons donc été amenés à rechercher, et le sel adéquat capable de s'échanger avec le support, et l'adjuvant permettant, par création d'une compétition d'adsorption et d'un équilibre d'échange, d'obtenir une répartition homogène du métal.

1. Expérimentation. — L'expérimentation consiste à additionner des quantités variables d'acide chlorhydrique pour les échanges anioniques, de tampon amminé pour les échanges cationiques, à des tubes à essais contenant 2 ou 4 g de support de grande surface (200 à 300 m^2/g) et 2 ml d'une solution d'un sel métallique; les solutions sont ensuite complétées à 20 ml par de l'eau distillée. Après un repos de 2 à 3 jours permettant d'atteindre l'équilibre d'adsorption, lavage et séchage du support, les dosages du métal restant en solution et du métal déposé sur le support sont effectués par adsorption atomique ou fluorescence X.

2. ÉCHANGES ANIONIQUES SUR ALUMINE. — *a. Action de l'acide chlorhydrique.* — L'alumine se comporte comme une base vis-à-vis des acides pour donner, par neutralisation de ses groupements hydroxyle, le sel correspondant :

$$\text{Al—OH} + H^{+}X^{-} \rightleftharpoons \text{Al—X} + H_2O.$$

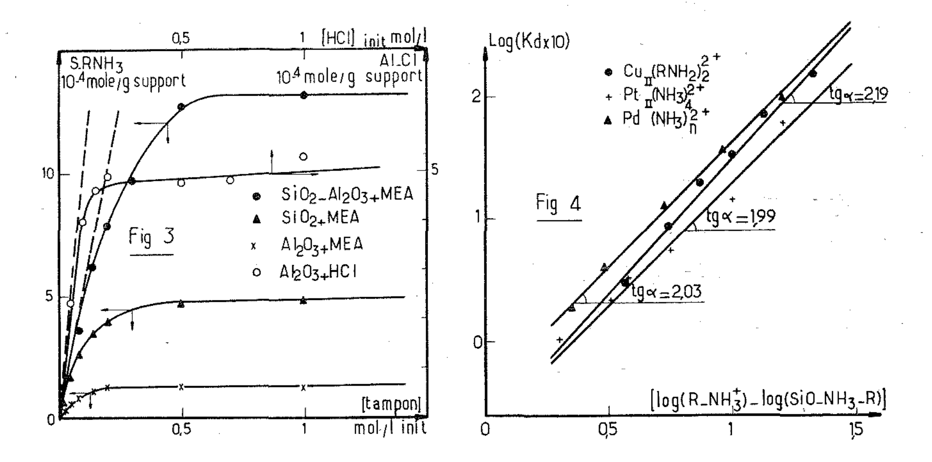
En réalité, le mécanisme est légèrement plus complexe : l'évolution du pourcentage de chlore adsorbé, des concentrations d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium en solution, en fonction du temps (*fig.* 1),



indique une attaque en profondeur de l'alumine par l'acide chlorhydrique avec dissolution du chlorure d'aluminium formé superficiellement, et ce, jusqu'à disparition de l'acide.

La formation à l'équilibre de Al—Cl en fonction de la concentration en acide chlorhydrique (*fig.* 3) atteint rapidement un palier correspondant à la saturation des sites basiques existant à la surface de l'alumine ou créés par dissolution du chlorure d'aluminium.

b. Action des solutions chlorhydriques d'acides métalliques. — Quand on immerge de l'alumine dans une solution d'acide chloro-platinique, -iridique, -aurique, -rhodique, -palladique, -osmique ou per-rhenique, on observe un épuisement de la solution en acide avec dépôt du métal à la périphérie du grain; la reversibilité de l'adsorption est vérifiée par addition postérieure de quantités croissantes d'acide chlorhydrique : l'anion métallique pénètre à l'intérieur des pores jusqu'à l'obtention d'une concentration uniforme du métal à la surface du support, puis lorsque la totalité des sites hydroxyle est neutralisée, l'équilibre d'échange s'établit entre la solution et le support et une partie du métal repasse en solution.



L'échange anionique peut être représenté par une compétition d'adsorption des deux acides chlorhydrique et chlorométallique [équations (*a*) et (*b*)] conduisant à un équilibre d'échange [équation (*c*)] :

(*a*) $$\text{Al—OH} + \text{H}^+\,\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Al—Cl} + \text{H}_2\text{O},$$

(*b*) $$_x\text{Al—OH} + {}_x\text{H}^+\,\text{MX}_n^{x-} \rightleftharpoons (\text{Al})_x\text{—MX}_n + {}_x\text{H}_2\text{O},$$

(*c*) $$_x\text{Al—Cl} + \text{MX}_n^{x-} \rightleftharpoons (\text{Al})_x\text{—MX}_n + {}_x\text{Cl}.$$

En prenant le logarithme de la constante d'équilibre K, on obtient la relation

$$\log \text{K}_d = -\log \text{K} + x\,(\log(\text{Cl}^-) - \log(\text{Al}-\text{Cl}))$$

avec

$$\text{K}_d = \frac{(\text{MX}_n^{x-})}{((\text{Al})_x\,\text{MX}_n)}.$$

L'expérience confirme l'existence d'un tel équilibre d'adsorption par l'obtention d'une relation linéaire entre log K_d et (log (Cl^-) — log (AlCl)) et d'une pente sensiblement égale à la valence de l'anion (*fig.* 2). L'étude de la reversibilité de l'échange après différents traitements de séchage ou calcination, nous permet de connaître la stabilité relative des différents anions métalliques adsorbés.

3. Échanges cationiques. — *a. Action d'un tampon amminé.* — L'immersion d'alumine, de silice ou de silice-alumine dans des excès de solutions tampons d'ammoniaque ou de base amminée conduit à la neutralisation des sites de Brönsted selon la réaction :

$$\text{S—OH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{S—O}^-\,\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O},$$
$$\text{R NH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{S—O}^-\,\text{R NH}_3^+.$$

La figure 3 montre que la quantité de base adsorbée à pH constant et égal à 9,50, en fonction de la concentration en tampon, atteint une valeur stationnaire et augmente pour les trois supports dans l'ordre suivant : alumine, silice, silice-alumine.

b. Action de solutions amminées de complexes métalliques. — Les phénomènes observés sont identiques à ceux décrits précédemment pour les échanges anioniques et intéressent des solutions amminées de complexes métalliques où le métal se trouve sous forme de cation du type $(MB_n)^{x+}$ (avec M = Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Rh, Ru; B = NH_3, R—NH_2).

S symbolisant le support, l'équilibre d'échange est représenté par l'équation suivante :

$$_xS—NH_4^+ + (MB_n)^{x+} \rightleftharpoons (S)_x—MB_n + {}_xNH_4^+.$$

De la constante d'équilibre K nous déduisons :

$$\log k_d = \log K + x (\log NH_4^+ — \log S—NH_4^+)$$

avec

$$k_d = \frac{(MB_n^{x+})}{((S)_x\, MB_n)}.$$

La figure 4 illustre les équilibres d'échange du chlorure de platine 2 tétrammine, du nitrate de cuivre 2 diammine et du chlorure de palladium 2 amminé avec la silice.

Conclusion. — Deux méthodes d'échanges anionique et cationique relatives à la préparation de catalyseurs supportés présentant un haut degré de dispersion du métal, ont été utilisées avec succès et intéressent la majorité des métaux des groupes 8 et 1 *b*, plus le rhénium et le zinc.

Ces techniques, par le contrôle de l'imprégnation et par la vérification des équilibres d'échange, nous permettent à volonté, de répartir le métal à la périphérie, avec gradient ou de façon homogène à la surface d'un support, de calculer la quantité juste nécessaire d'adjuvant (acide ou tampon amminé) conduisant par compétition d'adsorption et équilibre d'échange à une bonne dispersion macroscopique, de comparer les constantes d'équilibre des différents ions métalliques et enfin de connaître la stabilité relative de ces ions sous forme adsorbée.

Il semble que ces deux méthodes pourront être appliquées aux métaux autres que ceux des groupes 7 *a*, 8, 1 *b* et 2 *b* et nous permettront, lors de l'échange avec un support d'une solution contenant plusieurs éléments, d'optimiser la préparation de catalyseurs multimétalliques.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) H. A. Bénési, R. H. Curtis et M. P. Studer, *J. Catalysis*, 10, 1968, p. 328.

(2) E. Echigoya, I. Furuoya et K. Morikawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1968, p. 1768.

(3) T. A. Dorling, B. W. J. Lynch et R. L. Moss, *J. Catalysis*, 20, 1971, p. 190.

(4) B. Samanos, P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 575.

Institut français du Pétrole,
1 et 4, *avenue de Bois-Préau,*
92500 *Rueil-Malmaison.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Méthode de mesure des coefficients phénoménologiques de membranes : valeurs de huit coefficients d'un système* NaCl 0,1 N-*membrane sulfonique.* Note (*) de MM. **Maurice Demarty** et **Eric Selegny**, présentée par M. Georges Champetier.

Huit coefficients phénoménologiques ont été déterminés en mesurant les flux dans une cellule où des régulations annulent par opposition et avec permutations deux forces sur trois. On confronte deux couples de coefficients croisés obtenus.

La thermodynamique des processus irréversibles permet de calculer la production d'entropie à l'intérieur d'un système isotherme dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu [(1), (2), (3)] :

(1) $$\frac{T\, d_i S}{dt} = \sum_i J_i \operatorname{grad}(-\eta_i),$$

où

(2) $$\eta_i = \mu_i + V_i P + z_i F \varphi.$$

Dans un domaine voisin de l'équilibre, Onsager (4) a montré que chaque flux dépend linéairement des forces appliquées au système

(3) $$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \qquad \text{avec} \quad X_k = \operatorname{grad}(-\eta_k)$$

Pour un système comprenant des solutions d'électrolytes séparées par une membrane chargée, l'utilisation du principe d'invariance de la production d'entropie conduit, moyennant quelques approximations aux équations phénoménologiques suivantes :

(4) $$\begin{cases} J_v = L_{11}(\Delta P - \Delta\pi_s) + L_{12}\,\Delta\mu_s + L_{13}\,E, \\ J_s = L_{21}(\Delta P - \Delta\pi_s) + L_{22}\,\Delta\mu_s + L_{23}\,E, \\ I = L_{31}(\Delta P - \Delta\pi_s) + L_{32}\,\Delta\mu_s + L_{33}\,E, \end{cases}$$

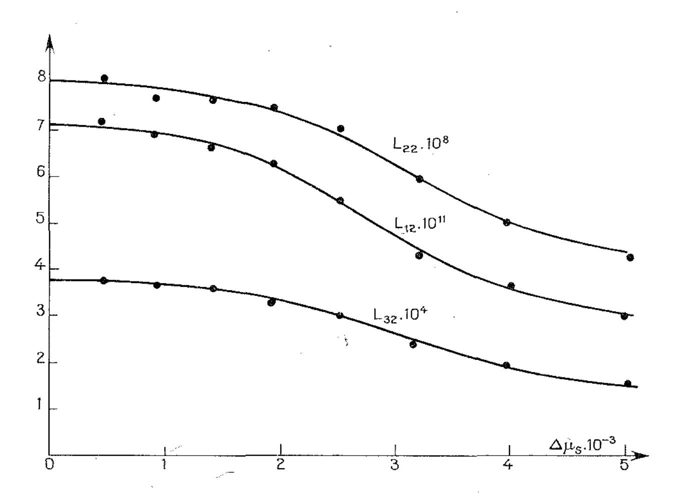
où J_v, J_s, I sont respectivement les flux volumiques, de sel et de courant. Une démonstration détaillée a été développée par A. Katchalsky (5). Le système d'équation doit vérifier la relation de réciprocité d'Onsager (4) :

(5) $$L_{ik} = L_{ki} \qquad (i \neq k).$$

On peut obtenir directement chacun des coefficients en annulant deux des trois forces agissantes et en mesurant les trois flux résultants. Il ne semble pas que la mesure et la confrontation de tous les coefficients aient été faites jusqu'ici pour une membrane chargée unique. Des mesures partielles ou indirectes sont seulement connus [(6), (7)]. Nous nous sommes proposé de réaliser un système de régulation permettant ces détermi-

nations puis la recherche du domaine de validité du principe de réciprocité [équation (5)].

1. MÉTHODES DE MESURE ET RÉGULATIONS. — Les mesures s'effectuent dans une cellule d'électrodialyse thermostatée dont chaque compartiment est pourvu d'électrodes de travail et de mesure (réversibles à l'un des ions) et de systèmes de régulations. La régulation nécessite l'injection d'une force extérieure opposée à celle générée par le système : l'injection doit donc être dirigée par la mesure de la force interne. Par exemple dans



Variation de trois coefficients phénoménologiques avec la différence de potentiel chimique. L_{22} en moles.m^{-2}.s^{-1}.J^{-1}, L_{12} en m.s^{-1}.J^{-1} L_{32} en A.m^{-2}.J^{-1}; $\Delta\mu_s$ en J Ø.

la diffusion par paires d'ions, le potentiel de diffusion est contrebalancé par une ddp inverse et la concentration du compartiment dilué est maintenue constante par apport d'eau couplé sur l'arrivée du sel; dans ces conditions les deux compartiments étant à la pression atmosphérique, la seule force agissante est la différence $\Delta\mu_s$ de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Le système permet donc le maintien de véritables régimes stationnaires.

Mesure de J_v. — Le flux volumique est mesuré en suivant la variation de volume du compartiment récepteur. Une cellule photoélectrique suit le déplacement du ménisque dans un tube capillaire calibré. La cellule est couplée à un système potentiométrique qui délivre une tension analogique proportionnelle au déplacement du ménisque.

Mesure de J_s. — Le flux de sel est obtenu indirectement par la mesure de la quantité de solvant nécessaire pour maintenir constante la conductibilité (et la concentration C_s) du compartiment ayant tendance à se

concentrer. Une relation simple lie J_s et J_v au volume d'eau ΔV apporté pendant le temps Δt de l'expérience.

Mesure de I. — La densité de courant I est mesurée dans le circuit d'injection pour les différentes valeurs de la d. d. p. entre les électrodes de mesure. Dans le cas où $E = 0$, nous avons utilisé un régulateur spécialement construit ([8]) ayant une résolution inférieure à 100 μV. Lorsque E est différent de zéro un simple potentiostat est nécessaire.

Obtention de ΔP. — Les différences de pression ont été créées en utilisant la pression osmotique de solutions de saccharose à différentes concentrations.

Toutes les informations sur la grandeur des flux ou forces mesurées ou injectées sont envoyées dans un système d'acquisition et de traitement de données (« Hewlett Packard »).

2. Conditions expérimentales. — Nous avons mesuré les coefficients phénoménologiques d'un système de membrane ([9]) échangeuse de cations sulfonique (capacité 1,4 méquiv./g) avec des solutions de NaCl 0,1 N. Le domaine de variation des différentes forces était le suivant : ΔP de 0 à $27{,}5.10^5$ Pa : E de 0 à 3,8 V (domaine inférieur au courant critique); $\Delta\mu_s$ de 0 à 5.10^3 J; dans ce dernier cas les concentrations ont été choisies symétriques par rapport à la concentration $C = 0{,}1$ N.

3. Résultats obtenus (Système international d'unités) :

$$L_{11} = (2{,}73 \pm 0{,}11).10^{-13}\ \text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1},$$
$$L_{12} = (7{,}16 \pm 0{,}2\ ).10^{-11}\ \text{m.s}^{-1}.\text{J}^{-1},$$
$$L_{13} = (5{,}79 \pm 0{,}16).10^{-8}\ \text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1},$$
$$L_{21} = (7{,}75 \pm 0{,}21).10^{-11}\ \text{moles.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1},$$
$$L_{22} = (8{,}2\ \pm 0{,}16).10^{-8}\ \text{moles.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{J}^{-1},$$
$$L_{31} = (5{,}03 \pm 0{,}31).10^{-8}\ \text{A.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1},$$
$$L_{32} = (3{,}75 \pm 0{,}09).10^{-4}\ \text{A.m}^{-2}.\text{J}^{-1},$$
$$L_{33} = (1{,}69 \pm 0{,}08).10^{1}\ \text{A.m}^{-2}.\text{V}^{-1}.$$

L_{12}, L_{22}, L_{32} dépendent de $\Delta\mu_s$ (*fig.*) les valeurs données dans le tableau proviennent d'extrapolations à $\Delta\mu_s = 0$. Les autres coefficients sont constants dans le domaine étudié. L_{23} n'a pas été mesuré.

Conclusions. — Il faut noter la constance des cinq coefficients qui ne dépendent pas de $\Delta\mu_s$, alors que les trois derniers ne sont à peu près constants que pour $\Delta\mu_s < 1{,}5.10^3$ J. La confrontation des coefficients croisés appellent les remarques suivantes : L_{12} et L_{21} diffèrent d'environ 8 % alors que L_{13} et L_{31} d'un peu moins de 15 %. On est à la limite de l'erreur expérimentale dans le premier cas, pour le deuxième la difficulté de la mesure de L_{31} pourrait justifier un écart un peu trop élevé, car Brun et Vaula ([10]) utilisant d'autres conditions expérimentales trouvent un accord

satisfaisant. La commodité et la rapidité de la méthode que nous avons mise au point permet dans le domaine synthétique des mesures sur des membranes chargées ou non, dans et au-delà du domaine linéaire. Son utilisation avec des membranes réactives ou biologiques est prévue. Des études sont en cours pour apporter des perfectionnements théoriques et pratiques.

(*) Séance du 9 avril 1973.

(1) De Groot et Mazur, *Non equilibrium thermodynamics*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969.

(2) A. Munster, *Thermodynamique des processus irréversibles*, Bibliothèques des Sciences et Techniques nucléaires, Paris, 1966.

(3) Glansdorff et Prigogine, *Structure stabilité et fluctuations*, Masson et Cie, Paris, 1971.

(4) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 405 et 38, 1931, p. 2265.

(5) A. Katchalsky et P. Curran, *Non equilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University, Cambridge, 1965.

(6) Lakshminaraianaiah, *Transport phenomena in membranes*, Academic Press, New York, 1969.

(7) Caplan et D. C. Mikuleky dans *Ion exchange*, Marinsky, New York, 1966.

(8) Sarraut, Brevet déposé par l'ANVAR, février 1973.

(9) Membrane de polyéthylène chlorosulfoné fournie par le Docteur Korngold du Negev Institute, Beer Sheva (Israël).

(10) T. S. Brun et D. Vaula, *Bek. Bunsenges. Phys. R. Chem.*, 71, 1967, p. 824.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons nouvelles dans les systèmes UF_4-fluorures de terres rares.* Note (*) de MM. **Georges Denes**, **Gilles Fonteneau** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les systèmes LnF_3-UF_4 ont été étudiés à 1000°C. On observe l'apparition de nouveaux composés pour Ln = Lu, Yb, Tm, Er, Dy, Ho et Y. Les compositions $LnUF_7$ sont atteintes seulement pour Ln = Lu, Yb, Tm et Y. Par contre, pour tous les sept, il existe un large domaine d'homogénéité, de forme $Ln_{1-x}U_xF_{3+x}$, dans les régions riches en UF_4. Ces phases cristallisent dans le système monoclinique et sont métastables au-dessous de 900°C.

A notre connaissance, aucun fluorure complexe provenant de la réaction entre le tétrafluorure d'uranium et un fluorure de terres rares n'a été signalé. Ce travail constitue une extension de l'étude des systèmes ZrF_4/fluorures de terres rares, au cours de laquelle nous avions isolé et caractérisé les fluorozirconates $LnZrF_7$ [(1), (2)].

Étant donnée l'isotypie de ZrF_4 et UF_4, il semblait possible de trouver une certaine analogie dans l'étude comparée des systèmes ZrF_4/LnF_3 et UF_4/LnF_3, et ceci, malgré la différence notable des distances moyennes Zr-F = 2,00 Å et U-F = 2,25 Å.

Les diagrammes UF_4/LnF_3 ont été étudiés pour Ln = tous les lanthanides; quand Ln est une terre rare légère (du lanthane au terbium), aucune réaction n'a pu être décelée. Par contre, des combinaisons nouvelles ont pu être isolées pour les terres rares lourdes (du dysprosium au lutécium + l'yttrium).

Le tétrafluorure UF_4 est un produit commercial « Merck »; les fluorures LnF_3 ont tous été préparés par fluoration des oxydes Ln_2O_3 par NH_4F, HF, dans un creuset de platine.

Les réactions LnF_3/UF_4 sont effectuées en tubes scellés soit de nickel, soit de platine. Les tubes sont portés à 1000°C, pendant quelques heures, puis trempés à l'eau.

Dans les cas de refroidissements lents, et quel que soit le lanthanide, les phases observées après traitement sont les deux fluorures de départ. Les nouvelles combinaisons isolées après trempe sont donc des phases de haute température, métastables à température ordinaire, mais qui n'ont apparemment pas évolué après plusieurs mois à température ambiante.

Les combinaisons observées dans l'étude des systèmes UF_4/LnF_3, avec Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, sont, en fait, des domaines homogènes $Ln_{1-x}U_xF_{3+x}$, dont l'étendue varie en fonction de la terre rare. Les diagrammes d'existence à 1000°C sont représentés sur la figure 1.

On constate que ces phases existent seulement pour les dernières terres rares dont le rayon ionique est proche de celui de $U^{4+} \neq 1{,}00$ Å. Les composés $LnUF_7$ correspondant à $x = 0{,}5$ n'existent que pour Ln = Lu, Yb, Tm, Y. Une étude préliminaire sur un monocristal de $YbUF_7$ a permis de déterminer le système cristallin et les paramètres de maille ; l'indexation

Fig. 1

des diffractogrammes de poudre des quatre composés $LnUF_7$ a pu ainsi être réalisée. Les paramètres affinés par moindres carrés sont donnés dans le tableau.

TABLEAU

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β
$LuUF_7$	8,17	8,24	11,18	92°29
$YbUF_7$	8,18	8,25	11,20	92°42
YUF_7	8,19	8,27	11,17	92°40
$TmUF_7$	8,19	8,27	11,19	92°44

La mesure de la densité de $YbUF_7$ par la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone donne : $d_{exp} = 6{,}93$;

cette valeur correspond à Z = 6 motifs par maille; la densité calculée est alors : $d_{calc} = 7{,}22$. Il ne semble pas exister d'isotypie évidente avec $SmZrF_7$, et rien ne permet d'affirmer que le type structural auquel appartiennent les domaines d'homogénéité corresponde à cette composition particulière $LnUF_7$.

Les domaines $Ln_{1-x}U_xF_{3+x}$ ont des limites α_l et α'_l, qui sont indiquées sur la figure 1. On voit que pour Ln = Er, Ho, Dy, la composition $x = 0{,}5$ n'est pas comprise dans le domaine d'homogénéité. Ceci laisse supposer

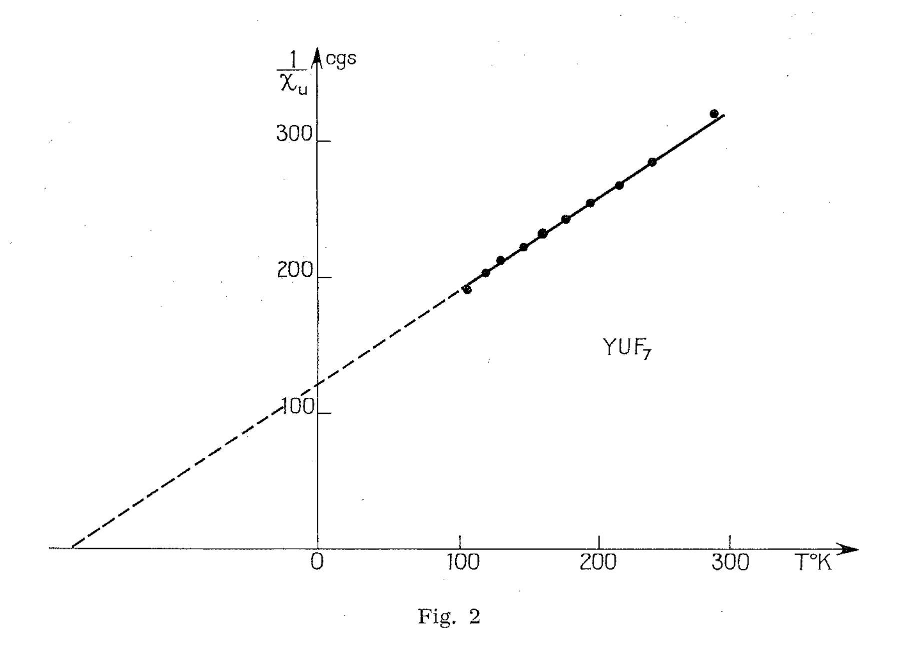


Fig. 2

que le type structural qui représente cette nouvelle phase correspond plutôt à $x = 0{,}66$, c'est-à-dire LnU_2F_{11}. Toutefois, l'indexation des diffractogrammes de poudre des phases isolées dans ces domaines est possible dans le système monoclinique, avec des paramètres pratiquement identiques à ceux des composés $LnUF_7$. Les rayons ioniques des ions Ln^{3+} et U^{4+} étant très voisins, l'évolution des paramètres de maille dans la solution solide est difficile à mettre en évidence.

L'étude magnétique du composé YUF_7 a été réalisée pour déterminer le moment magnétique de U^{4+} dans cette matrice diamagnétique. Dans le domaine de température exploré (87 à 200 K), ce composé est paramagnétique, la susceptibilité paramagnétique suit la loi de Curie-Weiss. La figure 2 représente la droite $1/\chi = f(T)$. Les valeurs expérimentales sont :

$$\mu_{eff} = 3{,}45\ \mu B, \qquad C = 1{,}49, \qquad \Delta = -180\ K.$$

Cette valeur est légèrement supérieure à celle de UF_4 qui a servi aux synthèses des $LnUF_7$, pour lequel la mesure expérimentale a donné :

$$\mu_{eff} = 3,27 \mu B.$$

Nous pouvons attribuer cette légère augmentation de μ_{eff} pour un U^{4+} à l'effet de dilution de U^{4+} dans la matrice diamagnétique, ce qui diminue les interactions entre ces ions.

(*) Séance du 26 mars 1973.

(1) M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 319-326.
(2) M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *J. Solid State Chem.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
U. E. R. Structure
et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de titanates de cobalt de structure spinelle lacunaire par réaction d'échange.* Note (*) de MM. **Bernard Durand, Jacques M. Pâris** et **René A. Pâris**, transmise par M. Georges Champetier.

Des réactions d'échange entre un sel fondu renfermant du cobalt et un solide constitué par un oxyde mixte à base de lithium conduisent dès 400°C à des titanates de cobalt lacunaires de structure spinelle :

$$[(Ti_4Li_{1-x}Co\,\square_x)\,Li_{1-x}Co_{2+x}]\,O_{12}, \qquad 0 < x < 1.$$

Les réactions d'échange à l'état solide ont permis à Joubert [1] puis à Berthet [[2], [3]] de préparer toute une gamme de combinaisons lacunaires métastables, en remplaçant deux ions monovalents Li^+ par un ion bivalent M^{2+} et une lacune selon

$$2\,Li^+ \rightarrow M^{2+} + \square.$$

Ces auteurs préconisent comme échangeurs les sulfates métalliques en raison de leur stabilité thermique et, à propos des titanates de cobalt, adoptent le protocole opératoire suivant :

$$[(Ti_3Li)\,CoLi]\,O_8 + CoSO_4 \xrightarrow[\text{1 semaine}]{480^\circ C} [(Ti_3\,\square)\,Co_2]\,O_8 + Li_2SO_4,$$

$$[(Ti_4LiCo)\,Co_2Li]\,O_{12} + CoSO_4 \xrightarrow[\text{1 semaine}]{400^\circ C} [(Ti_4\,\square\,Co)\,Co_3]\,O_{12} + Li_2SO_4.$$

Par ailleurs Berthet notait un échange incomplet entre le titanate Li_2TiO_3 et le sulfate de cobalt pour un traitement réalisé à 300°C.

Dans le but de faciliter de tels échanges il nous est apparu intéressant d'opérer non plus entre deux phases solides mais entre une phase liquide correspondant au sel de métal bivalent et une phase solide correspondant à l'oxyde mixte renfermant du lithium. Les résultats que nous avons obtenus à propos de la formation de titanates de cobalt font l'objet de la présente Note.

Nos expériences ont été réalisées à partir de deux oxydes mixtes :

— Li_2TiO_3 de structure monoclinique dérivant d'une structure cubique type NaCl [4];

— $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$ de structure cubique du type spinelle [2];

avec des mélanges fondus de chlorure de potassium et de chlorure de cobalt. Selon Seifert [5] et Said [6] le système binaire $CoCl_2$-KCl présente deux combinaisons :

— $CoCl_2$-2 KCl à point de fusion congruente à 434°C.

— $CoCl_2$-KCl à point de fusion non congruente à 364°C.

Notre protocole opératoire est le suivant : le mélange des poudres d'oxyde et de chlorure renfermant un net excès de chlorure placé dans une ampoule de silice est maintenu pendant 12 h à 150°C sous vide afin d'éli-

miner les dernières traces d'humidité puis porté après scellement à la température choisie pendant des temps variables. Après refroidissement le résidu est traité par de l'eau distillée pour éliminer les chlorures. Nous opérons essentiellement à deux températures, suffisamment basses pour éviter la décomposition de la phase lacunaire formée :

— 400°C en mettant en œuvre le sel double $CoCl_2$-KCl;

— 450°C en mettant en œuvre le sel double $CoCl_2$-2 KCl.

Un échange effectué à 400°C pendant 24 h conduit à une phase de structure spinelle selon les deux réactions

$$4\,Li_2TiO_3 + (3+x)\,CoCl_2,\,KCl \rightarrow [(Ti_4Li_{1-x}Co\,\square_x)\,Li_{1-x}Co_{2+x}]\,O_{12} + (3+x)\,KCl + 2\,(3+x)\,LiCl,$$

$$[(Ti_4LiCo)\,Co_2Li]\,O_{12} + x\,CoCl_2,\,KCl \rightarrow [(Ti_4Li_{1-x}Co\,\square_x)\,Li_{1-x}Co_{2+x}]\,O_{12} + x\,KCl + 2\,x\,LiCl.$$

Le taux d'échange ne dépend pas essentiellement de la durée du traitement car il s'établit un équilibre entre les proportions de lithium dans la phase fondue et la phase solide. C'est en déplaçant un tel équilibre par des échanges successifs, que le taux d'échange augmente :

TABLEAU I

Nombre d'échanges	1	2	3	4	5
avec Li_2TiO_3 :					
Taux d'échange (x)	0,36	0,38	0,94	1	1
avec $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$:					
Taux d'échange (x)	0,41	0,82	0,92	0,99	1

Il convient de remarquer que les phases obtenues sont mieux cristallisées lorsqu'on opère avec l'oxyde mixte $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$ qui a déjà la structure du spinelle; dans le cas du titanate Li_2TiO_3, l'échange s'effectue avec un changement de réseau conduisant ainsi à des cristallites de taille plus faible.

Réalisés à 450°C toujours pendant 24 h les échanges conduisent encore à une phase spinelle lacunaire qui se décompose pour une certaine proportion de lacunes comme le prouvent nos examens rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Nombres d'échanges	1	2	3	4	5
avec Li_2TiO_3 :					
Taux d'échange (x)	0,12	0,44	0,84	0,92	0,96
Analyse radiocristallographique (*)	S	S	S	S + ε I	S + I
avec $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$:					
Taux d'échange (x)	0,40	0,76	–	–	–
Analyse radiocristallographique (*)	S	S + ε A	S + A	–	–

(*) S : spinelle; I : ilménite $CoTiO_3$; A : TiO_2 anatase; ε : petites quantités.

Les réactions effectuées à des températures supérieures à 450°C conduisent en général à des phases stables non lacunaires, résultant des transformations plus ou moins rapides de la phase métastable. Le titanate Li_2TiO_3 fournit d'autant plus facilement le titanate de forme ilménite, $CoTiO_3$ que la température est plus élevée. Par contre le titanate $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$ conduit à un mélange des oxydes TiO_2 sous forme anatase, $CoTiO_3$ sous forme ilménite et de $Li_2Ti_4Co_3O_{12}$ non transformé.

En conclusion des échanges entre le lithium d'un oxyde mixte à l'état solide et un métal bivalent tel que le cobalt d'un sel fondu sont suspectibles de se produire dès 400°C.

Dans les réactions réalisées en phase solide entre le sulfate de cobalt et les titanates de lithium par exemple, Joubert et Berthet parvenaient directement à un oxyde mixte lacunaire exempt de lithium. Par contre au cours des réactions entre une phase liquide et une phase solide un équilibre s'établit très rapidement entre les proportions de lithium présentes dans les deux phases. En procédant à une série d'échanges successifs nous avons pu préparer toute une série de titanates mixtes de structure spinelle comportant un taux de lacunes variable :

$$| (Ti_4Li_{1-x}Co \square_x) Li_{1-x}Co_{2+x} | O_{12}, \qquad 0 < x < 1.$$

Il convient de remarquer enfin que la morphologie d'une telle phase lacunaire dépend de la nature du titanate de lithium de départ et influence le mode de décomposition de cette combinaison métastable.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) J.-C. Joubert, *Thèse d'État*, Grenoble, 1965.
(2) G. Berthet, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1968.
(3) J.-C. Joubert, G. Berthet et E. F. Bertaut, in *Problems of Nonstoechiometry*, North Holland Publishing Company, London, 1970.
(4) J. F. Dorrian et R. Newnham, *Mat. Res. Bull.*, 4 (3), 1969, p. 179.
(5) H. J. Seifert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1961, p. 137.
(6) J. Said, *Thèse d'État*, Lyon, 1969.

Laboratoire
de Chimie minérale,
U. E. R. Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du thiéno-*[3.2-*b*] [1] *benzofuranne et de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Gilbert Kirsch** et **Louis Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] furannes appropriés les auteurs ont réalisé la synthèse du thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne, de ses dérivés méthylés en 2, 5 et 7, de ses dérivés diméthylés en 2.5, 2.7, 5.6, 5.8 et 6.7 et de ses dérivés triméthylés en 2.5.8, 2.5.6 et 2.6.7. La substitution électrophile (réaction de Friedel-Crafts) de l'hétérocycle fondamental donne exclusivement le dérivé 2-substitué.

La réaction de Vilsmeier-Haack appliquée à la 2 H-benzo-[*b*] furannone-3 conduit au chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] furanne ([1]). Nous avons généralisé cette réaction et obtenu à partir des 2 H-benzofurannones-3 monométhylées en 5 et 7 et diméthylées en 4.7 (I), 5.6 et 6.7 les chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] furannes correspondants ([2]), (II) (R = Cl).

La réaction base-catalysée ($NaHCO_3$) de ces aldéhydes α-chlorés avec les acides thioglycolique et thiolactique donne avec des rendements de 60-70 % l'acide formyl-2 (benzo-[*b*] furyl-3 thio) acétique (IX) et ses dérivés substitués suivants : méthyl-5 (III), méthyl-7 (V), diméthyl-4.7 (VIII), diméthyl-5.6 (IX) et diméthyl-6.7 (XI), ainsi que l'acide α-[formyl-2 benzo-[*b*] furyl-3 thio] propionique (IV) et ses dérivés Bz méthylés : méthyl-5 (VI), méthyl-7 (VIII), diméthyl-4.7 (XI), diméthyl-5.6 (XII) et diméthyl-6.7 (XIV). La même réaction appliquée au chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] sélénophène ([3]) donne l'acide α-[formyl-2 benzo-[*b*] séléniényl-3 thio] propionique (XV).

La carbocyclisation des acides (III) à (XV), dans les conditions de la réaction de Ricci ([4]) (KOH à 30 %) éprouvées avec succès en série benzo-[*b*] thiophénique ([5]) et benzo-[*b*] sélénophénique ([6]) entraîne une résinification du noyau benzo-[*b*] furannique. Par contre la carbocyclisation décarboxylative de Rössing (AcOH-NaOAc) conduit aux composés thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranniques correspondants avec des rendements de 60-65 %.

Ont été ainsi obtenus le thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne (ou TBF) (XVI) ($X = O$, $R = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$) et ses dérivés mono, di et triméthylés, ainsi qu'à partir de l'acide (XV), le méthyl-2 [1]-benzo sélénolo - [3.2 - *b*] thiophène [(XVI) ($X = Se$, $R = CH_3$, $R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$)].

Le dérivé 2-éthylé du TBF est obtenu par acétylation univoque ($AlCl_3$) et réduction de Wolff-Kishner. L'acétylation du méthyl-2 TBF conduit, dans les mêmes conditions opératoires, au dérivé di-acétylé en 3,6 à côté d'un peu de dérivé monoacétylé en 6.

Les structures des composés décrits ont été vérifiées par l'analyse centésimale et par spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN. La même suite de réactions conduit aux séléno-[3.2-*b*] [1] benzofurannes [7].

Description des composés nouveaux obtenus. — Les acides formylés en 2 (IX) à (XXI) se présentent sous la forme de paillettes jaunes ou brun clair cristallisant dans le benzène :

(III) $C_{11}H_8O_4S$, F 127°; (IV) $C_{12}H_{10}O_4S$, F 110°; (V) $C_{12}H_{10}O_4SF$, 152°; (VI) $C_{13}H_{12}O_4S$, F 134°; (VII) $C_{12}H_{10}O_4S$, produit amorphe; (VIII)

(I)

(XVI)

(II)

(III)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	
(IV)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	
(V)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$
(VI)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$
(VII)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_5 = R_6 = H$,	$R_7 = CH_3$
(VIII)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_5 = R_6 = H$,	$R_7 = CH_3$
(IX)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_7 = CH_3$,	$R_5 = R_6 = H$
(X)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_7 = CH_3$,	$R_5 = R_6 = H$
(XI)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_7 = H$,	$R_5 = R_6 = CH_3$
(XII)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_7 = H$,	$R_5 = R_6 = CH_3$
(XIII)	X = O,	$R = S-CH_2-COOH$,	$R_4 = R_5 = H$,	$R_6 = R_7 = CH_3$
(XIV)	X = O,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_5 = H$,	$R_6 = R_7 = CH_3$
(XV)	X = Se,	$R = S-CH(CH_3)-COOH$,	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	

$C_{13}H_{12}O_4S$, F 117°; (IX) $C_{13}H_{12}O_4S$, F 142°; (X) $C_{14}H_{14}O_4S$, F 159°; (XI) $C_{13}H_{12}O_4S$, F 174°; (XII) $C_{14}H_{14}O_4S$, F 160°; (XIII) $C_{13}H_{12}O_4S$, F 150°,5; (XIV) $C_{14}H_{14}O_4S$, F 147° (point de fusion mélangé avec l'acide précédent) F 125°; (XV) $C_{12}H_{10}O_3S$ Se, F 113°.

Thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne TBF : cet hétérocycle et ses dérivés alcoylés ont été caractérisés par leur picrate (Pi) : composés stables (paillettes ou aiguilles orangées, ou rouge orangé (alcool absolu) et leur complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone (TNF) : aiguilles ou paillettes orangé foncé ou rouge grenat (alcool absolu).

TBF $C_{10}H_6O_S$, paillettes incolores (alcool), F 63°, Pi $C_{16}H_9O_8SN_3$, F 93°; TNF $C_{23}H_{11}O_8SN_3$, F 143°,5.

Méthyl-2 TBF, $C_{11}H_8OS$, paillettes incolores (alcool), F 57°, 5; Pi $C_{17}H_{11}O_8$ SN_3, F 83°; TNF $C_{24}H_{13}O_8SN_3$, F 138°; dérivé acétylé en 6, $C_{13}H_{10}O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 137°; dérivé diacétylé en 3.6, $C_{15}H_{12}O_3S$, paillettes incolores (acétone), F 170°,5.

Éthyl-2 TBF. Acétyl-2 thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne $C_{12}H_8O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 200°; oxime $C_{12}H_9O_2SN$, paillettes beiges (alcool), F 235°,5; éthyl-2 TBF $C_{12}H_{10}O_S$, paillettes nacrées incolores (alcool), F 24°,5; Pi $C_{18}H_{13}O_8$ SN_3, F 69°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 110°.

Méthyl-5 TBF, $C_{11}H_8OS$, huile jaune (rendement 2 % par la méthode de Ricci).

Méthyl-7 TBF, $C_{11}H_8OS$, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6440; Pi $C_{17}H_{11}O_8SN_3$, F 90°; TNF $C_{24}H_{13}O_8SN_3$, F 141°; styphnate $C_{17}H_{11}O_9SN_3$, F 107°.

Diméthyl-2.5 TBF, $C_{12}H_{10}OS$, paillettes beiges (alcool), F 77°; Pi $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, F 89°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 170°.

Diméthyl-2.7 TBF, $C_{12}H_{10}OS$, paillettes incolores (alcool aqueux), F 56°; Pi $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, F 100°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 150°,5.

Diméthyl-5.6 TBF, $C_{12}H_{18}OS$, aiguilles beiges (alcool), F 70°,5; Pi $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, F 130°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 158°.

Diméthyl-5.8 TBF, $C_{12}H_{10}OS$, huile jaune; Pi $C_{18}H_{138}OSN_3$). F 123°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 183°.

Diméthyl-6.7 TBF, $C_{12}H_{10}OS$, paillettes jaune pâle (alcool), F 67°, Pi $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, F 116°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, F 167°.

Triméthyl-2.5.6 TBF, $C_{13}H_{12}O_S$, aiguilles beiges (alcool), F 80°; Pi $C_{19}H_{15}O_8SN_3$, F 110°; TNF $C_{26}H_{17}O_8SN_3$, F 196°.

Triméthyl-2.5.8 TBF, $C_{13}H_{12}OS$, aiguilles incolores (alcool), F 62°,5; Pi $C_{19}H_{15}O_8SN_3$, F 94°,5; TNF $C_{26}H_{17}O_8SN_3$, F 185°.

Triméthyl-2.6.7 TBF, $C_{13}H_{12}OS$, paillettes jaune pâle (alcool), F 110°; Pi $C_{19}H_{15}O_8SN_3$, F 100°,5, TNF $C_{25}H_{17}O_8SN_3$, F 178°.

Méthyl-2 [1] benzosélénolo-[3.2-*b*] thiophène $C_{11}H_8SSe$, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,7031; picrate $C_{17}H_{11}O_7SSeN_3$, paillettes orangés (alcool absolu),

F 184°; TNF $C_{24}H_{13}O_7SSeN_3$ paillettes rouge orangé (alcool absolu), F 173°.

Les composés du type (XVI) peuvent être considérés comme des analogues bi-hétérocycliques du phénanthrène et de ses dérivés, et non comme des isostères de la série anthracénique ([8]).

(*) Séance du 25 avril 1973.

([1]) Y. Anmo, Y. Tsuruta, S. H. Ito et K. Noda, *Yakugaku Zasshi*, 83, 1963, p. 807; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, 15239 *c*.

([2]) P. Cagniant, G. Kirsch et L. Perrin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([3]) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1394.

([4]) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croisy, *Bull. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27, 1969, p. 279.

([5]) A. Ricci, D. Balucani et M. Betteli, *Gazetta Chim. Ital.*, 101 (10), 1971, p. 774.

([6]) G. Kirsch et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2179.

([7]) G. Kirsch et P. Cagniant (à paraître).

([8]) E. Iteke, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4767.

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
île du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les azido-diols dérivés des époxy-4.5 et -5.6 cholestanols-3 β.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Richard J. Ryan** [1], présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les époxy (-4.5 α), (-4.5 β) et (-5.6 α) cholestanols-3 β **1**, **8** et **10** sont ouverts par l'azoture de sodium et l'acide borique dans le diméthylformamide pour donner respectivement les azide-diols **3**, **14** et **11**. Le monoacétate **15** est déshydraté en acétoxy-3 β azido-4 α cholestène-5. Au contraire, l'acétoxy-3 β azido-4 β cholestanol-5 α conduit à un mélange de l'acétoxy-3 β azido-4 β cholestène-5 et de l'acétoxy-3 β azido-6 β cholestène-4. Un effet de déblindage dû à la proximité du groupe azide dans des dérivés azido-4 Δ^5 et azido-6 Δ^4 est signalé.

La réaction d'ouverture de divers époxy-4.5 cholestanes par l'acide azothydrique a été décrite par Ponsold [2] qui opérait avec l'azoture de sodium et l'acide sulfurique dans le diméthylsulfoxyde. A partir de l'acétoxy-3 β époxy-4.5 α cholestane **2**, il obtenait ($\leq$ 50 %) l'acétoxy-3 β azido-4 β cholestanol-5 α **4** dont la structure est confirmée par la désamination nitreuse de l'amine-diol correspondant **5** qui donne l'époxyde **1**. Au contraire l'acétoxy-3 β époxy-4.5 β cholestane **9** lui a donné 12 % d'un acétoxy-3 β azido-4 ξ cholestanol-5 β; l'amine-diol correspondant n'avait pas conduit à l'époxyde **8** mais à deux produits carbonylés non identifiés. Ainsi, la stéréochimie de ces dérivés de l'azido-4 ξ cholestane-diol-3 β, 5 β restait encore à préciser; les résultats que nous avons obtenus sur ce sujet sont présentés dans cette Note qui ne sera pas suivie de publication détaillée.

L'ouverture de l'époxy-4.5 α cholestanol-3 β **1** et de l'époxy-4.5 β cholestanol-3 β **8** par l'azoture de sodium et l'acide borique dans le diméthylformamide [3] donne respectivement 91 et 88 % des azide-diols **3** et **14** qui sont acétylés pour conduire aux monoacétates **4** et **15**. La réduction de l'azide **14** par l'hydrazine et le nickel de Raney [2] donne l'amine **16** qui est acétylée par l'anhydride acétique dans le méthanol pour conduire à l'amide **17**. Les points de fusion et les pouvoirs rotatoires des produits (**3-5**, **14-17**) sont en bon accord avec ceux indiqués par Ponsold [2]. Tous ces composés présentent des spectres de masse et des analyses centésimales conformes aux structures proposées. Leurs spectres de RMN en particulier ne permettent de préciser la stéréochimie en 4 que pour les composés **3-5** ($J_{3\alpha H_a-4\alpha H_e} \neq J_{3\alpha H_a-4\beta H_a}$) car pour les composés **14-17** : $J_{3\alpha H_e-4\alpha H_a} \simeq J_{3\alpha H_e-4\beta H_e}$. Cependant, la déshydratation des monoacétates **4** et **15** par le chlorure de thionyle dans la pyridine [4] conduit à des produits différents, ce qui montre que le groupe azide est en α dans les composés **14** et **15** : en effet, le monoacétate **15** conduit au dérivé Δ^5 **19**, alors que son isomère **4** dans

les mêmes conditions ([5]) donne après cristallisations un produit dont le spectre de RMN indique qu'il s'agit d'un mélange du dérivé azido-4 β Δ^5 **6** (minoritaire) et de son isomère de transposition allylique, le dérivé azido-6 β Δ^4 **13** (majoritaire) ([6]). Le même mélange a été aussi obtenu par deshydra-

	R	R′		
1 R=H ⟶	**3** H	N_3		
2 R=CH_3CO	**4** CH_3CO	N_3	⟶ **6** ⇌ **7**	
	5 H	NH_2		⇅

8 R=H

9 R=CH_3CO

10 ⟶ **11** R=H

12 R=CH_3CO ⟶ **13**

	R	R′			
→ **14**	H	N_3	**18** R=H	**20** R=H	
15	CH_3CO	N_3 ⟶	**19** R=N_3	**21** R=N_3 ⟵	**22**
16	H	NH_2			
17	H	$NHCOCH_3$			

tation du monoacétate **12**, alors que le monoacétate **22** ([7]) conduit au dérivé azido-6 α Δ^4 **21**. Nous avons préparé le composé **12** par acétylation du diol-azide **11** (F 148°) obtenu (98 %) en traitant l'époxy-5.6 α cholestanol-3 β **10** par l'azoture de sodium et l'acide borique dans le DMF ([3]).

Tableau I

	δ ($CDCl_3$)		Δδ	
	C^6—H	$C^{19}H_3$	C^6—H	$C^{19}H_3$
18...	5,38	1,03	–	–
6....	5,69	1,18	+0,31	+<u>0,15</u>
19...	5,85	1,05	+<u>0,47</u>	+0,02

Tableau II

	δ ($CDCl_3$)		Δδ	
	C^4—H	$C^{19}H_3$	C^4—H	$C^{19}H_3$
20...	5,23	1,07	–	–
13...	5,50	1,24	+0,27	+<u>0,17</u>
21...	5,60	1,07	+<u>0,37</u>	0,00

La comparaison des déplacements chimiques des protons en positions 6 et 19 des isomères **6** et **19** (tableau I) et des protons en 4 et 19 des isomères **13** et **21** (tableau II) avec ceux des mêmes protons de l'acétate de choles-

téryle **18** et de l'acétoxy-3 β cholestène-4 **20** respectivement, révèle un effet de déblindage dû à la proximité du groupe azide. Ainsi, dans le chloroforme deutérié, l'incrément dû au groupe 4 α- ou 6 α-N_3 est assez élevé pour le proton en 6 ou en 4 et très faible pour le méthyle 19; alors que celui dû au groupe 4 β- ou 6 β-N_3 est plus faible pour le proton vinylique mais plus élevé pour le méthyle 19. Ce phénomène est connu pour des oxo-3 Δ^4-stéroides diversement substitués en 6 α (interaction entre l'hydrogène vinylique en 4 et le groupe en 6 α) et pour des stéroides substitués en 4 β et 6 β (interaction diaxiale-1.3 avec le méthyle 10) ([8]).

TABLEAU III

	F (°C) (CH_3OH)	$C^{18}H_3$	CH_3COO	C^4—H ou (C^6—H)	C^3—α H
6......	(*)	0,69	2,10	4,25 m à allure de doublet (J = 4 Hz)	4,7
19.....	120-121	0,68	2,11	4,14 m à allure de doublet (J = 12 Hz)	4,6
13.....	(*)	0,68	2,05	(4,05 m.Wh/2 = 8)	5,4
21.....	84-85	0,68	2,06	(3,97 m.Wh/2 = 20)	5,3

(*) On obtient à partir de **4** ou de **12** un mélange F 98-99° dont l'analyse correspond à la formule brute $C_{29}H_{47}O_2N_3$.

Tous les composés nouveaux présentent des spectres infrarouge et de masse ainsi que des analyses centésimales conformes aux structures indiquées. Les données de RMN complémentaires pour les composés **6**, **19**, **13** et **21** sont réunies dans le tableau III.

(*) Séance du 25 avril 1973.

(1) R. J. Ryan, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, 1973 (extrait).
(2) K. Ponsold, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1855.
(3) Selon un procédé recommandé par D. N. Kirk et M. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 414.
(4) S. Julia et J. P. Lavaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1223.
(5) Si cette déshydratation est suivie d'une élaboration qui évite tout chauffage, on obtient un produit brut qui contient (RMN) environ 40 % du dérivé azido-4 β Δ^5.
(6) Quelques réarrangements d'azotures allyliques sont connus : A. Gagneux, S. Winstein et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5956; A. Hassner et J. S. Teeter, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3397; *voir* aussi H. L. Herzog, J. Korpi, E. L. Shapiro, G. Teutsch et L. Weber, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, p. 72.
(7) G. Snatzke et A. Veithen, *Liebigs Ann. Chem.*, 703, 1967, p. 159.
(8) M. Tomoeda, M. Inuzuka, T. Furuta, M. Shinozuka et T. Takahashi, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 959.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de* MoF_6 *avec les chlorures d'acides.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Jean Bensoam**, présentée par M. Henri Normant.

MoF_6 réagit avec les chlorures d'acides pour donner les composés trifluorométhylés correspondants. On fournit les données de RMN des produits ainsi obtenus. Dans le cas des chlorures de benzoyles on note l'effet négatif des substituants en ortho, sans doute d'origine stérique.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons vu qu'il était possible de transformer les groupements carbonyle des aldéhydes et des cétones en groupements difluorométhylène, par réaction avec l'hexafluorure de molybdène au voisinage de 0°C, en solution dans le chlorure de méthylène et en présence d'un acide de Lewis (BF_3) comme catalyseur. L'ensemble de la réaction était conduit dans un appareil en verre et sous pression normale. Cette technique réactionnelle se comparait avantageusement à celle reposant sur l'emploi du tétrafluorure de soufre ([2]), très toxique, et nécessitant l'utilisation d'autoclaves en aciers spéciaux.

Cependant, dans les conditions réactionnelles mentionnées ci-dessus, il n'a jamais été possible d'observer la conversion par l'hexafluorure de molybdène des fonctions trivalentes (acides carboxyliques, esters, chlorures d'acides) en groupements trifluorométhylés, alors que ce même type de réaction peut être réalisé à haute température avec le tétrafluorure de soufre. Nous avons donc cherché à faire réagir MoF_6 sur les fonctions trivalentes, dans des conditions opératoires plus énergiques, mais en travaillant toujours à pression atmosphérique et dans des appareils en verre. Nous livrons ci-après les résultats obtenus.

Lorsqu'on verse un excès de MoF_6 pur sur de l'acide benzoïque refroidi à — 20°C, on observe une réaction très vive, mais elle ne conduit à aucun dégagement de trifluorométhylbenzène, même si l'on chauffe ultérieurement ce mélange jusqu'à 200°C. Il est vraisemblable que l'on forme dans ces conditions un benzoate de molybdène $(C_6H_5COO)_nMoF_{6-n}$ thermiquement stable.

On peut, à ce propos, signaler la synthèse de $(C_6H_5COO)_2MoCl_3$ par réaction de $MoCl_5$ avec l'acide benzoïque ([3]). Ce produit est lui aussi thermiquement stable. Nous constatons donc là, une différence notable entre MoF_6 et SF_4.

Nous avons ensuite essayé de faire réagir MoF_6 sur le benzoate d'éthyle dans des conditions analogues. A la distillation nous n'avons récupéré que du benzoate d'éthyle. Signalons dans le même ordre d'idée que WCl_5 est simplement complexé par $C_6H_5COOC_2H_5$ sans chloruration du substrat organique ([4]).

TABLEAU

Produit de départ	Produit obtenu (*)	$\frac{MoF_6}{RCOCl}$ (mole)	Rdt molaire (%) (***)	É (°C)	n_D^{20}	Données de RMN: δ^F_{19} (10^{-6}) (**)	Données de RMN: Autres données	Références biblio-graphiques
C_6H_5COCl	$C_6H_5CF_3$	1/3	42,4	101	1,4170	CF_3 — 15,1	–	n_D^{25} 1,4124 (2) δ^F_{19} —14,7 (2) É 101°C
C_6H_5CSCl	$C_6H_5CF_3$	1/1	44,5	–	–	–	–	–
$_nC_6H_{13}COCl$	$_nC_6H_{13}CF_3$	1/1	7	100	1,3450	CF_3 — 11	δ (CH_3) 0,93 δ (CH_2) 1,40 δ ($\underline{CH_2}CF_3$) 2,02 $J_{H-F}CH_2CF_3$ = 11 Hz	É 101°C n_D^{25} 1,3449 (2)
p-$F-C_6H_4-COCl$	p-$F-C_6H_4-CF_3$	1/3	54,9	66/200	1,4020	CF_3 — 16,4 F + 31,3	–	É 102,8°C n_D^{22} 1,3996 (8)
o-$F-C_6H_4-COCl$	o-$F-C_6H_4-CF_3$	1/3	1,3	(a)	–	CF_3 — 16,5 F 38,5	–	É 114,5°C n_D^{25} 1,4040 (9)
p-$Cl-C_6H_4-COCl$	p-$Cl-C_6H_4-CF_3$	1/3	17	66-67/65	1,4467	CF_3 — 15,3	–	É 138° n_D^{30} 1,4431 (11)
o-$Cl-C_6H_4-COCl$	o-$Cl-C_6H_4-CF_3$	1/3	1	–	–	CF_3 — 16,4	–	É 148,5-149°C n_D^{25} 1,4533 (9)
p-$CH_3-C_6H_4-COCl$	p-$CH_3-C_6H_4-CF_3$	1/3	8,0	120	1,4275	CF_3 — 15,7	–	É 130° n_D^{25} 1,4276 (11)
p-$ClCO-C_6H_4-COCl$	p-$CF_3-C_6H_4-CF_3$	1/1	14,3	115	1,3850	CF_3 — 13,8	–	n_D^{25} 1,3767 É 113-115° (2)

(*) Les produits obtenus ont fourni des résultats analytiques corrects.
(**) Comptés positivement vers les champs forts, référence externe CF_3COOH.
(***) Le rendement molaire est calculé par rapport à MoF_6.
(a) Distillation moléculaire.

Nous avons alors étudié la réaction avec le chlorure de benzoyle : On verse 0,2 mole de MoF_6 (42 g soit 17 ml) sur 0,6 mole de C_6H_5COCl (84 g) à — 20°C dans un réacteur en verre. Une fois la coulée terminée, on laisse revenir à température ordinaire, puis on chauffe progressivement jusqu'à 130°C. A cette température une nouvelle réaction se déclenche et le trifluorométhylbenzène commence à distiller. On termine la réaction en chauffant jusqu'à 180°C. Ce distillat brut est traité par $BaCO_3$ puis redistillé. On obtient ainsi 13,2 g de $C_6H_5CF_3$ pur.

Nous avons fait de la sorte réagir toute une gamme de chlorures d'acides ainsi qu'un chlorure de thioacide. Les résultats sont consignés dans le tableau.

Nous pensons que dans un premier stade MoF_6 est complexé par le chlorure d'acide. [Des complexes de ce type ont d'ailleurs été décrits avec WCl_5 ([4]).] Ce complexe est suffisamment stable pour qu'on puisse le chauffer, sans perte de MoF_6, jusqu'à la température où la réaction d'attaque du carbonyle a lieu. Une redistribution des halogènes se produit parallèlement.

L'emploi d'un excès de chlorure d'acide permet d'optimiser le rendement de la transformation par rapport à MoF_6; il permet en outre de contrôler plus facilement l'élévation de température lors de la coulée initiale par effet de dilution.

A noter que, dans ce cas, l'addition de BF_3 au mélange réactionnel n'apporte aucune amélioration. Si les résultats observés se comparent favorablement dans l'ensemble à ceux obtenus avec SF_4 et les chlorures d'acides, il n'en demeure pas moins vrai que ce type de transformation ne présente qu'un intérêt synthétique assez limité et ce pour trois raisons.

1° Dans les conditions opératoires employées, les chaînes aliphatiques résistent mal à l'hexafluorure de molybdène. On observe une production parasite d'acide fluorhydrique avec attaque du réacteur en verre et production d'eau lors de la montée en température (exemple de $_nC_6H_{13}COCl$).

2° Certains groupements fonctionnels qui ne sont pas attaqués dans les conditions utilisées pour la fluoruration des aldéhydes et des cétones sont dégradés dans ce cas (exemple de $—NO_2$).

3° Si les chlorures d'acides aromatiques employés sont substitués en ortho le rendement de la réaction devient quasiment nul (comparaison des chlorures d'ortho et para fluoro ou chloro benzoyles). La raison en est vraisemblablement d'origine stérique. Un effet aussi net n'avait pas été constaté à notre connaissance avec SF_4. Il faut rappeler à ce propos que, dans MoF_6, le molybdène est au centre d'un octaèdre régulier ([5]) alors que, dans SF_4, le soufre est au sommet d'une sorte de « parapluie » déformé ([6]). On conçoit bien dans ces conditions que l'approche du molybdène par le réactif oxygéné soit beaucoup plus sensible à un empêchement

stérique que celle du soufre. L'effet défavorable d'un substituant ortho sur l'aptitude à la complexation des métaux de transition avait déjà été mentionné [*voir* par exemple les travaux de Tolman (7) sur la complexation du nickel par l'orthotolylphosphite]. A noter que cet effet des substituants ortho n'a pas été constaté lors de la fluoruration des chlorothioformiates ArOC (S) Cl par MoF_6 (10). Dans ce cas le site de complexation (groupement C=S) est suffisamment éloigné du substituant pour qu'il n'y ait plus empêchement stérique.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) F. Mathey et J. Bensoam, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3965.
(2) W. R. Hasek, W. C. Smith et V. A. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 543.
(3) M. L. Larson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1226.
(4) H. Funk et H. R. Hoppe, *Z. Chem.*, 8, 1968, p. 31.
(5) H. M. Seip et R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 2698.
(6) K. Kimura et S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3172.
(7) C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2956.
(8) Booth, Elsey et Burchfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2066.
(9) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2346.
(10) F. Mathey et J. Bensoam (à paraître).
(11) A. I. Burmakov, L. A. Alekseeva et L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.*, 8 (1), 1972, p. 153.

Institut National de Recherche chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'éthers-oxydes allyliques de tert-butylphénols, importance de la base utilisée.* Note (*) de MM. Christian Derappe et Richard Rips, présentée par M. Henri Normant.

Les rendements en allyloxy tert-butylbenzènes obtenus par action du bromure d'allyle sur les tert-butylphénols, en présence de diverses bases et dans divers solvants, dépendent non seulement de la nature du solvant mais aussi de celle de la base.

L'influence du solvant sur le rendement et la nature des produits obtenus dans l'alkylation des anions ambidents est bien connue ([1]), toutefois, on a parfois tendance à oublier celle de la base sur la formation du phénate, étape indispensable de la réaction faite à partir du phénol selon la technique classique ([2]). Ainsi, en présence de carbonate de potassium, l'alkylation du *p*-tert-butylphénol par le bromure d'allyle, dans des solvants de constantes diélectriques variées, conduit aux résultats suivants :

Tableau I

Solvant	Constante diélectrique	Rdt (*)
Benzène	2,3	0
Tétrahydrofuranne	7	37
Acétone	21	35
Éthanol	24	56
DMF	37	87

(*) En pourcentage d'éther formé, la C-allylation est ≦ 1 %.

Ces résultats correspondent à ceux que l'on s'attend à obtenir. Cependant, si, dans le solvant conduisant au meilleur résultat, le diméthylformamide, on utilise l'hydroxyde de lithium, on n'observe pas de variation notable de rendement tandis qu'avec l'éthylate de sodium on obtient l'éther de façon quantitative. Ceci nous a conduits à vérifier l'effet des solvants en présence de cette dernière base :

Tableau II

Solvant	% O-allyl
Benzène	17
THF	77
Acétone	92
Éthanol	98
DMF	99,5

La comparaison des rendements décrits dans les tableaux I et II : par exemple acétone 35 % contre 92 % ou THF 37 % contre 77 %, suggère que la base peut avoir un effet déterminant.

Cette, relativement faible, action des solvants a été vérifiée sur d'autres tert-butylphénols, les résultats obtenus sont répartis dans le tableau III.

TABLEAU III

Position du tert-butyle	É (°C/mmHg)	n_D^{25}	Rdt % DMF	Rdt % Me_2CO
2	71-72 (0,5) ([a])	1,5080	97,5	90
3	81 (0,4)	1,5055	96,5	92,5
4	52-53 (0,15) ([b])	1,5051	99,5	92
2,4	89 (0,2)	1,5000	98	95
2,5	80 (0,1) ([c])	1,5025	100	93
3,5	68 (0,06)	1,4960	100	100

([a]) Déjà décrit par E. N. Marvell et coll. ([3]) avec $É_{0,1}$ 66-68° et n_D^{24} 1,5080.
([b]) A. B. Sen et R. P. Rastogi ([4]) décrivent $É_3$ 115-116° et n_D^{26} 1,5065.
([c]) B. Miller ([5]) obtient $É_5$ 152-154° et n_D^{25} 1,5023.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Une solution préparée à raison de 1 mole de tert-butylphénol pour 300 ml du solvant anhydre choisi, est traitée par 1,2 mole d'éthylate de sodium ou d'une autre base. On laisse la réaction se poursuivre pendant 15 mn puis on ajoute 1,1 mole de bromure d'allyle. On abandonne ensuite pendant 2 h, évapore le solvant et verse le résidu dans 1 l de HCl-N. On extrait 3 fois à l'éther de pétrole.

A ce stade, deux procédés d'évaluation des rendements ont été utilisés de façon comparative sans que des changements notables dans les résultats aient été observés.

a. Étude par chromatographie en phase gazeuse. — On utilise une colonne à 5 % de succinate de néopentylglycol sur « Chromosorb » W 80/100 silanisé par le diméthyldichlorosilane, une température de 180° et un débit d'azote de 30 ml/mm. L'appareil est un « Aerograph » 1200.

Cette méthode a surtout été utilisée pour obtenir les résultats exprimés dans les tableaux I et II.

b. Étude par traitement classique et pesée des produits isolés. — La phase éther de pétrole est lavée à l'eau, à la liqueur de Claisen et à nouveau à l'eau. Après séchage et évaporation, on recueille le produit cherché par distillation sous vide.

Cette méthode a conduit aux résultats du tableau III.

(*) Séance du 2 mai 1973.

([1]) (*a*) C. AGAMI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4031; (*b*) N. KORNBLUM, P. J. BERRIGAN et W. J. LE NOBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1141; (*c*) N. KORNBLUM, R. SELTZER et P. HABERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1148.
([2]) L. CLAISEN, *Justus Liebigs Ann.*, 418, 1919, p. 69.
([3]) E. N. MARVELL, B. RICHARDSON, R. ANDERSON, J. L. STEPHENSON et T. CRANDALL, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1032.
([4]) A. B. SEN et R. P. RASTOGI, *J. Indian Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 355.
([5]) B. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1685.

Unité de Pharmacologie chimique de l'I.N.S.E.R.M.,
17, *rue du Fer-à-Moulin,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équation d'état de mélanges binaires de particules rigides, de symétrie sphérique en phase fluide. Coefficient de compressibilité pour les rapports de rayons* 1,1, 5/3 *et* 3. Note (*) de M. **Léo Degrève**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'équation d'état d'un mélange binaire de sphères rigides de rayons différents, est calculée pour trois rapports des rayons des sphères. Ces rapports ont une influence directe sur l'empilement des sphères et sur le pourcentage du volume qui peut être occupé. Les résultats obtenus sont proches des résultats exacts connus.

1. Introduction. — L'absence de connaissances précises de la fonction de distribution radiale des systèmes fluides de sphères rigides de rayons différents introduit de grandes difficultés dans le calcul de l'équation d'état. Le facteur de compressibilité du mélange, exprimé à partir du coefficient de compressibilité d'un des composants pur, est fonction du rapport entre le volume du système et le volume minimal possible. Ces deux volumes dépendent de la fonction de distribution radiale et des fractions molaires.

Le volume minimal possible peut être estimé à partir de mesures sur des systèmes macroscopiques et en extrapolant les résultats à des systèmes infinis, suivant une technique due à Scott.

L'équation d'état de mélanges binaires, équimolaires, de sphères rigides [1] sera calculée pour diverses valeurs de la densité pour trois valeurs du rapport des rayons.

2. Application. — L'équation d'état d'un mélange de N_A sphères rigides de rayons R_A et N_B sphères de rayons R_B a été obtenue antérieurement [1] :

$$\text{(1)}\qquad \frac{pV}{NkT} = \frac{p_0 V}{NkT} + \frac{N x_B 4\pi R_A^3 (1-x)}{e^2}\,\frac{V}{a^2}\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_{T,N},$$

où

$N = N_A + N_B$;

x_B, fraction molaire du composant B;

$x = R_B/R_A$;

$$a = V \exp - b\,\frac{1 - 0{,}110\,751\,9\,b + 0{,}004\,692\,3\,b^2}{1 - 0{,}423\,251\,9\,b + 0{,}041\,308\,2\,b^2};$$

$$\frac{p_0 V}{NkT} = 1 + b\,\frac{1 + 0{,}063\,507\,b + 0{,}017\,329\,b^2}{1 - 0{,}561\,493\,b + 0{,}081\,313\,b^2};$$

$$b = \frac{2\pi N R_A^3 (1+x)^3}{3V};$$

$\frac{pV}{NkT}$: coefficient de compressibilité du système.

Dans le but de comparer ce travail avec les travaux de différents auteurs [([2]) à ([5])], nous utiliserons les fractions molaires, les rapports de rayons et les densités étudiés par ces auteurs. Les systèmes auront une composition équimolaire et des rapports de rayons égaux à $x = 1/1{,}1$, 0,6 et 1/3.

La densité sera déterminée par le paramètre sans dimensions $d = 8\,(\mathrm{N}/\mathrm{V})\,\mathrm{R}_\mathrm{A}^3\,(x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\,x^3)$. Les valeurs de ce paramètre qui seront utilisées correspondent à une phase fluide. Il faut donc trouver la relation entre R_A et le volume du système. Une manière de réaliser ceci est une substitution en deux étapes. D'abord on exprime R_A en fonction du volume minimal du solide parfait ($\mathrm{V}_{0,s}$). Chacune des valeurs de x correspond à une certaine structure cristalline en phase solide. Ces structures sont cubique centrée pour $x = 1/1{,}1$, cubique simple pour $x = 0{,}6$ et du type de la sphalérite pour $x = 1/3$ ([6]). Les volumes minimaux et les équations d'état obtenus à partir de ces données sont :

$x = 1/1{,}1$:

$$\mathrm{V}_{0,s} = \frac{4\,\mathrm{N}}{3\sqrt{3}}\,\mathrm{R}_\mathrm{A}^3\,(1+x)^3,$$

$$\frac{p\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} = \frac{p_0\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} + \frac{\pi\,3\sqrt{3}\,(1-x)}{2\,e^2\,(1+x)^3}\,\frac{\mathrm{V}_{0,s}}{\mathrm{V}}\,\frac{\mathrm{V}^2}{a^2}\left(\frac{\partial a}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T,N}}.$$

$x = 0{,}6$:

$$\mathrm{V}_{0,s} = \mathrm{N}\mathrm{R}_\mathrm{A}^3\,(1+x)^3,$$

$$\frac{p\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} = \frac{p_0\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} + \frac{2\,\pi\,(1-x)}{e^2\,(1+x)^3}\,\frac{\mathrm{V}_{0,s}}{\mathrm{V}}\,\frac{\mathrm{V}^2}{a^2}\left(\frac{\partial a}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T,N}}.$$

$x = 1/3$:

$$\mathrm{V}_{0,s} = \frac{8\,\mathrm{N}}{3\sqrt{3}}\,\mathrm{R}_\mathrm{A}^3\,(1+x)^3,$$

$$\frac{p\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} = \frac{p_0\,\mathrm{V}}{\mathrm{N}\,k\,\mathrm{T}} + \frac{3\sqrt{3}\,\pi\,(1-x)}{4\,e^2\,(1+x)^3}\,\frac{\mathrm{V}_{0,s}}{\mathrm{V}}\,\frac{\mathrm{V}^2}{a^2}\left(\frac{\partial a}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T,N}}.$$

Ensuite, on exprime $\mathrm{V}_{0,s}$ en fonction du volume minimal du fluide $\mathrm{V}_{0,f}$. Ceci peut être réalisé soit par l'usage de la fonction de distribution radiale, soit expérimentalement. Étant donné que le système traité est à peine un modèle, le rapport $\mathrm{V}_{0,s}/\mathrm{V}_{0,f}$ a été déterminé sur un modèle qui correspond au point triple d'un gaz rare ([7]).

Un coefficient s est défini de la manière suivante : $\mathrm{V}_{0,f} = s\,\mathrm{V}_{0,s}$. Puisque le volume minimal du solide est connu, la détermination des coefficients s peut être réalisée par la technique de Scott ([7]). L'extrapolation à volume infini fournit les coefficients d'occupation et s :

$x = 1/1{,}1$:	coefficient d'occupation :	$0{,}66 \pm 0{,}03$,	$s = 1{,}04 \pm 0{,}02$.
$x = 0{,}6$:	» » :	$0{,}60 \pm 0{,}03$,	$s = 1{,}05 \pm 0{,}02$.
$x = 1/3$:	» » :	$0{,}74 \pm 0{,}03$,	$s = 0{,}81 \pm 0{,}02$.

Une détermination précise de s devrait être faite en termes de la fonction de distribution radiale, ce qui, actuellement, ne semble pas encore possible.

Les coefficients de compressibilité sont groupés dans le tableau et sont comparés avec ceux obtenus par divers auteurs.

3. Conclusions. — L'équation d'état (1) est utilisable seulement quand la structure et l'état physique du système sont connus. Le tableau montre que la méthode utilisée donne des résultats qui s'approchent beaucoup des résultats exacts connus, et cela en dépit des approximations et du fait que le coefficient s a été déterminé dans des conditions identiques à celles du point triple et du zéro absolu du système ([7]). La qualité des résultats dépend beaucoup de la détermination précise de s.

Tableau

$p\,V/N\,k\,T$

x	d	Équation (1)	Exact [([2]), ([5])]	([3])	([4])
1/1,1	0,1	1,23	–	1,239	1,239
	0,3	1,92	1,96	1,964	1,969
	0,5	3,13	3,17	3,259	3,297
	0,7	5,55	5,64	5,711	5,881
0,6	0,1	1,20	–	1,219	1,220
	0,3	1,77	1,85	1,864	1,885
	0,5	2,79	3,04	2,987	3,079
	0,7	4,99	5,05	5,199	5,379
1/3	0,3	1,63	–	1,683	1,739
	0,5	2,41	2,69	2,438	2,710
	0,7	3,92	4,41	3,658	4,547
	0,9	7,50	7,92	5,848	8,377

Les erreurs apparaissent au fur et à mesure que le système s'éloigne de l'idéalité. C'est le cas quand la densité augmente (d croissant) et que le facteur de compressibilité du système réel s'écarte de l'idéal. De même quand le rapport des rayons diminue, les systèmes passent d'un état quasi idéal ($x = 1/1{,}1$) à un état très imparfait où les théories approximatives donnent le coefficient de compressibilité avec une erreur absolue non négligeable.

Dans le cas de $x = 1/3$, la valeur de s inférieure à 1, montre que la densité de la phase fluide est supérieure à la densité de la phase solide. Ceci a également été observé par Alder ([2]). Ce phénomène apparaît parce que la structure du solide est très ouverte et permet au système désorganisé d'occuper un volume inférieur à celui du système organisé.

Divers points de ce travail se prêtent à des améliorations. Par exemple, si la relation entre le coefficient s et la fonction de distribution radiale était connue, il serait possible de calculer s avec une plus grande précision

étant donné qu'il est probable que sa valeur dépend de la densité. D'autre part, le potentiel d'interaction est réaliste seulement pour certains cas très spécifiques. Des travaux ultérieurs démontrent que l'usage d'un potentiel décrivant l'attraction et la répulsion est plus adéquat mais d'un maniement plus complexe.

Il est facile d'étendre les résultats des systèmes tridimentionnels aux systèmes bidimentionnels, mais dans ce cas il n'est pas possible de déterminer s.

(*) Séance du 2 avril 1973.

(1) L. Degrève, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1537.
(2) B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2724.
(3) D. Henderson et J. A. Barker, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 3377.
(4) J. L. Lebowitz et J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 133; J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 845.
(5) A. Rotenberg, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 4377.
(6) W. A. Deer, R. A. Hawie et J. Zussman, *Rock Forming Minerals*, Longmans, 1967.
(7) G. Godbout et Y. Sicotte, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 967.

Faculté de Philosophie,
Sciences et Lettres,
14100 *Ribeirão Prêto,*
Brésil.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fischer, Yves Auger** et **Michel Wartel**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate de tétraéthylammonium s'effectue selon $SO_3Cl^- + Ag \rightarrow AgCl + SO_3 + e^-$. L'étude voltampérométrique de cette réaction a permis la détermination de la constante de dissociation de SO_3Cl^- en SO_3 et Cl^-.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que, dans le nitrométhane, les chlorosulfates pouvaient se dissocier selon

$$SO_3Cl^- \rightleftharpoons SO_3 + Cl^-$$

sous l'action d'un accepteur de SO_3 : la pyridine. Pour confirmer cet équilibre, il était intéressant d'utiliser un accepteur de Cl^- comme l'ion Ag^+ [le chlorure d'argent étant très peu soluble dans le nitrométhane (2)]. Nous avons donc abordé l'étude voltampérométrique de l'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane.

Le solvant (produit « Fluka »), est purifié selon une méthode déjà décrite [(3), (4)]. Un dernier passage sur une colonne (remplie d'alumine sèche) adaptée à la cellule est effectué en boîte sèche. La teneur en eau d'un échantillon de solvant ainsi recueilli dans la cellule est très faible (inférieure à 5.10^{-6}).

Les courbes intensité-potentiel sont tracées à l'aide du montage classique à trois électrodes dont :

— l'indicatrice est une microélectrode d'argent;

— la référence est constituée par la demi-pile Pt/ferrocène-perchlorate de ferricinium (2).

Toutes les courbes sont tracées en milieu $(C_2H_5)_4N\ ClO_4$ M/10 à la vitesse de 200 mV/mn. Le solvant obtenu possède un domaine d'électroactivité supérieur à 2 V; les courants résiduels sont négligeables. Le potentiel de demi-vague d'oxydation du ferrocène est pris comme origine des potentiels (2).

Les solutions de concentration inférieure à 10^{-3} mole/l de chlorosulfate de tétraéthylammonium dans CH_3NO_2 donnent lieu à une vague d'oxydation reproductible et très bien définie (*fig.* 1), dans le cas d'un échantillon de solvant de teneur en eau très faible.

On constate d'une part que le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration en chlorosulfate et d'autre part que le potentiel de demi-vague ne varie pas avec la concentration ($E_{1/2} = 165 \pm 5$ mV). Sur les courbes tracées en retour dans le sens anodique cathodique, on observe la réduction d'un solide déposé sur l'électrode à des potentiels équivalents à ceux de la réduction de AgCl.

Une coulométrie faite pendant l'électrolyse avec anode d'argent d'une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium, montre que la réaction électrochimique consomme un électron par molécule de chlorosulfate. De plus, la pesée du solide recueilli confirme la formation d'une molécule de chlorure d'argent par ion SO_3Cl^- disparu.

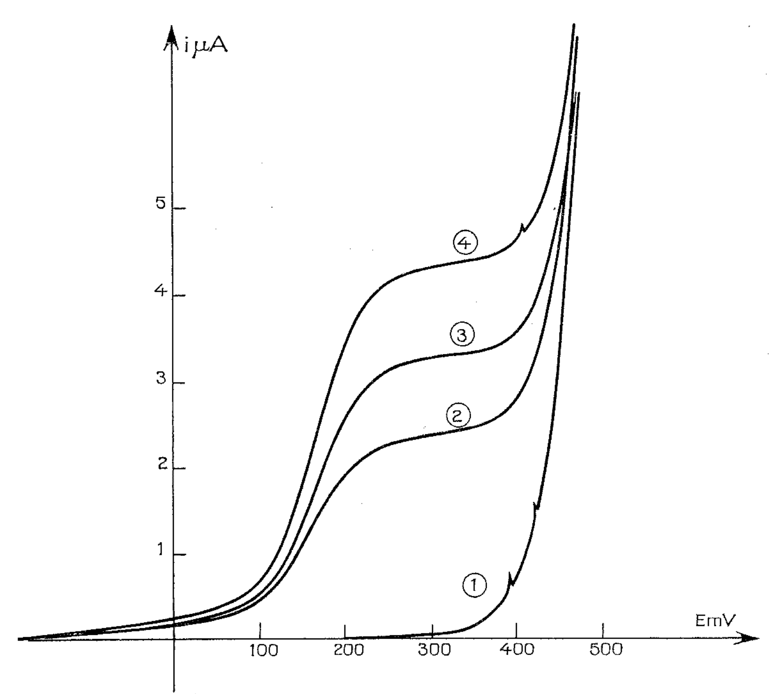


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'argent en présence de SO_3Cl^- dans le nitrométhane.

(1) solvant seul;
(2) ($Et_4N\ SO_3Cl$) = 4,5.10^{-4} mole/l;
(3) ($Et_4N\ SO_3Cl$) = 6,3.10^{-4} mole/l;
(4) ($Et_4N\ SO_3Cl$) = 8,4.10^{-4} mole/l.

La réaction d'oxydation de l'argent en présence de SO_3Cl^- dans le nitrométhane est donc :

$$Ag + SO_3Cl^- \rightarrow AgCl + SO_3 + e^-.$$

Ce résultat est confirmé par l'étude de la transformée logarithmique des courbes $i = f(E)$ de la figure 1. En effet, l'analyse mathématique révèle que la fonction $\log[i/(i_{SO_3Cl^-} - i)]$, où $i_{SO_3Cl^-}$ représente l'intensité du courant limite de diffusion de SO_3Cl^-, varie linéairement avec le potentiel (*fig.* 2). La pente de la droite obtenue est égale à 0,06 V par unité de logarithme, ce qui montre que le transfert électronique est rapide. Cette valeur est identique à celle obtenue par Cauquis et Serve [3] lors

de l'étude du système Ag/AgCl ; l'ion SO_3Cl^- se comporte comme un donneur de chlorure.

En supposant que les constantes de diffusion des espèces SO_3 et SO_3Cl^- sont voisines et que le chlorosulfate de tétraéthylammonium est totalement dissocié [comme il l'est admis pour les chlorures et les perchlorates d'ammonium quaternaire ([6]), ([7])], le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ peut être assimilé au potentiel normal E'_0.

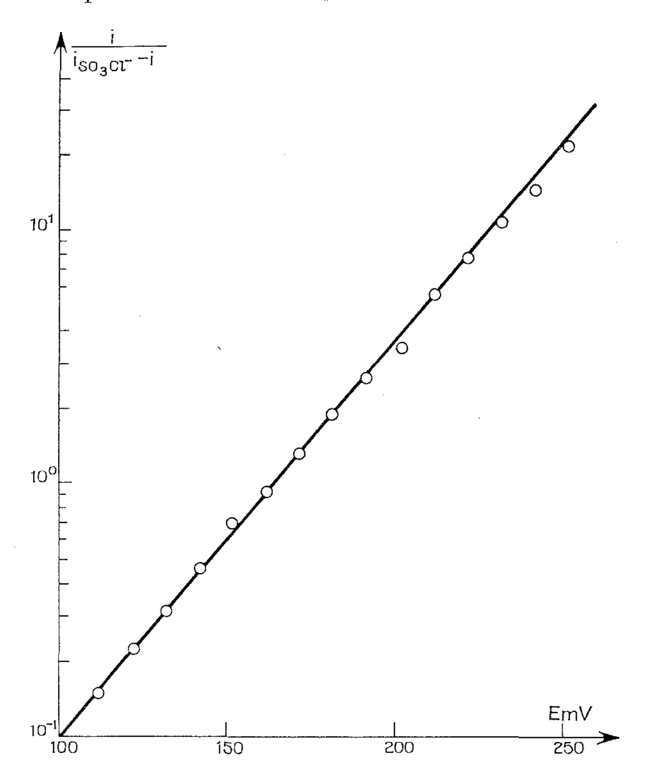


Fig. 2. — Analyse mathématique de la courbe intensité-potentiel n° 4 de la figure 1.

Un calcul simple montre que ce potentiel est relié au potentiel normal E_0 du couple Ag/Ag^+ par

$$E'_0 = E_0 + 0,06 \log \frac{P}{K},$$

où P est le produit de solubilité du chlorure d'argent, et K la constante de dissociation de l'ion chlorosulfate :

$$K = \frac{(SO_3)\,(Cl^-)}{(SO_3Cl^-)}.$$

En se référant aux valeurs données par Bardin ([2]) pour P ($10^{-21,2}$) et E_0 (+ 0,59 V), $K = 10^{-14,1}$ (à force ionique 1/10).

Ainsi, l'obtention d'échantillons de nitrométhane de faible teneur en eau nous a permis de calculer la constante de dissociation de l'ion SO_3Cl^-. La valeur de cette dernière, supérieure au produit de solubilité du chlorure d'argent, montre qu'il n'est pas possible de préparer le chlorosulfate d'argent dans ce solvant.

Nous nous proposons de confirmer cette valeur par l'étude d'autres chlorosulfates.

(*) Séance du 2 mai 1973.

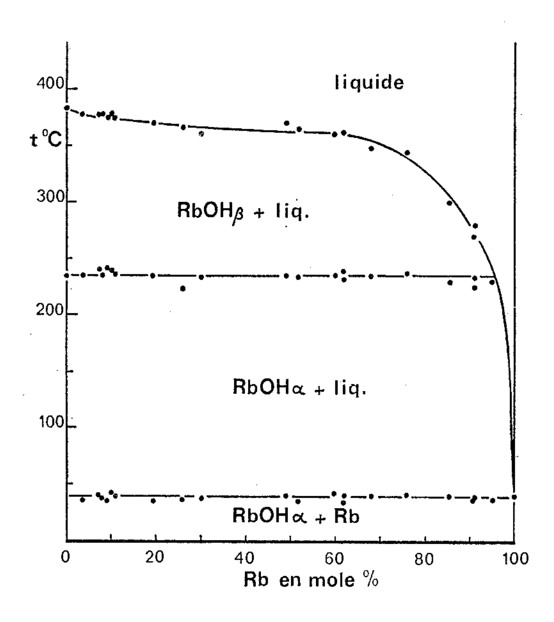
(1) J.-C. Fischer, Y. Auger et M. Wartel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1446.
(2) J.-C. Bardin, *Thèse*, Paris, 1972.
(3) R. C. Larson, *Thèse*, Université Kansas, 1961.
(4) J.-C. Fischer et M. Wartel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3302.
(5) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(6) A. K. R. Urni, L. Elias et H. I. Schiff, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1216.
(7) S. Blum et H. I. Schiff, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1220.

Université
des Sciences et Techniques
de Lille,
Laboratoire
Chimie minérale I C.8,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système rubidium-hydroxyde de rubidium.* Note (*) de M. **Philippe Touzain**, transmise par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du système Rb-RbOH est tracé point par point à l'aide de l'analyse thermique différentielle. On remarque une assez grande solubilité du métal dans l'hydroxyde. De plus, les liquides sont miscibles en toutes proportions.

Les systèmes M-MOH (M = métal alcalin) ont été étudiés dans le cas du sodium [(1) à (7)] et du potassium [(1), (8), (9)]. Le diagramme de phases correspondant au sodium (6) est extrêmement complexe du fait de la réaction $2\,Na + NaOH \rightleftharpoons Na_2O + NaH$. Par contre, celui correspondant



au potassium (9), plus simple, indique seulement une monotectie pour la température de fusion de la potasse et une région d'immiscibilité de deux liquides (demixtion) avec température critique à 610°C.

Nous avons entrepris l'étude du système Rb-RbOH, jusqu'alors inconnu, par analyse thermique différentielle.

L'hydroxyde de rubidium RbOH, 2 H_2O [10] est déshydraté, selon la méthode préconisée par Rollet et coll. [11] par chauffage prolongé sous vide durant 3 jours, la température étant élevée régulièrement jusqu'à 300°C. Le rubidium bidistillé et l'hydroxyde anhydre RbOH sont manipulés dans une boîte à gants sous argon U et introduits, le premier liquide à l'aide d'un petit compte gouttes, le second en poudre, dans de petits tubes de nickel (diamètre intérieur : 4 mm; longueur : 20 mm) dont l'extrémité inférieure conique peut s'adapter sur le porte-échantillon de l'analyseur thermique différentiel, modèle M 4, type Mazières [12]. Les quantités de métal et d'hydroxyde sont déterminées par pesée. Enfin, l'extrémité ouverte du tube est écrasée puis scellée par une brasure à l'argent. Les échantillons sont homogénéisés par chauffage à 500°C. L'analyse thermique différentielle est conduite avec un échauffement de 10°C mn^{-1}.

L'hydroxyde RbOH anhydre fond à 383°C selon Bogart [13], à 382°C selon Rollet et coll. [11] et à 380°C selon Ostrovityanova et coll. [14]. Tous ces auteurs déterminent la transition cristalline α-β de RbOH à 235°C. Quant à nous, nous avons trouvé 382 $\pm$ 2°C comme température de fusion de RbOH et 235 $\pm$ 2°C pour la transformation α-β. Une petite quantité de carbonate Rb_2CO_3 (environ 0,5 %) donne cependant pour tous nos essais un petit pic endothermique correspondant à la fusion de l'eutectique RbOH-Rb_2CO_3 à 335°C [15].

Le diagramme de phases du système Rb-RbOH est représenté sur la figure. On remarque que le métal et l'hydroxyde sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide, le système ne présentant pas de zone de demixtion (pas de monotectie). La courbe de liquidus de ce diagramme décroît donc sans discontinuité de la température de fusion de RbOH jusqu'au point eutectique qui est identique en température de fusion (39°C) et composition au rubidium pur. Ce diagramme est comparable à celui du système Rb-RbBr [16] mais non à ceux des systèmes Rb-RbX (X = F, Cl, I) [16] car ces derniers présentent une zone d'immiscibilité dans la phase liquide comme dans le cas du système K-KOH [9].

(*) Séance du 2 mai 1973.

[1] G. HEVESY, *Z. Elektrochem.*, 15, 1909, p. 529.

[2] F. HALLA et H. TOMPA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 219, 1934, p. 321.

[3] A. KLEMENC et E. SVETLIK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 269, 1952, p. 152.

[4] D. D. WILLIAMS, J. A. GRAND et R. R. MILLER, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 68.

[5] E. M. MITKEVICH et B. A. SHIKHOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 343 et 346.

[6] B. A. SHIKHOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 545.

[7] N. I. BERDICHEVSKII et A. G. MORACHEVSKII, *J. Applied Chem. USSR.*, 41, 1968, p. 966.

[8] E. M. MITKEVICH et L. S. GROT, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 486.

[9] E. M. MITKEVICH et B. A. SHIKHOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 1289.

[10] Laboratoire Fluka A. G. Chemische Fabrik, Suisse.

[11] A. P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et J. CHOUCROUN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.

(12) C. Mazières, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 602.
(13) D. Bogart, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1168.
(14) S. E. Ostrovityanova et L. S. Itkina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 299.
(15) R. Cohen-Adad, M. Michaud, J. Saïd et A. P. Rollet, *Bull. Soe. chim. Fr.*, 1961, p. 356.
(16) M. A. Bredig et J. W. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1899.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
Adsorption et Réaction de Gaz sur Solides,
E. R. A. 368,
E. N. S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble,
Domaine Universitaire,
B. P. nº 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Temps de relaxation spin-réseau et temps de corrélation de rotation de quelques bromures aliphatiques.* Note (*) de

MM. **Robert Sempère** et **Jean F. Regnier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les premiers termes des bromures aliphatiques normaux présentent deux temps de relaxation spin-réseau. Du plus long on déduit un temps de corrélation de rotation. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus par relaxation diélectrique et aux valeurs déduites des théories de la microviscosité. L'accord est très satisfaisant avec la théorie de Hill pourvu que l'on considère une contribution des différents rotamères.

On a mesuré les temps de relaxation magnétique des bromures de formule générale $C_nH_{2n+1}Br$ pour n compris entre 2 et 7. Le domaine de température s'étend de — 60 à + 100°C. Deux temps T_1 sont souvent observés, nous donnons ici l'exemple du $C_5H_{11}Br$.

Tableau

T (°C)	—60	—40	—20	0	20	30	40	50	60	80	100
$(T_1)_1$ (s)	0,88	1,39	2,25	3,0	4,6	5,1	5,5	6,4	7,0	8,0	gazeux
$(T_1)_2$ (s)	non	non	non	non	non	–	–	1,6	1,7	2,1	–

Le temps le plus long est mesurable avec une bonne précision (2 à 5 %); $(T_1)_1$ diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente et lorsque la température diminue (*fig.* 1).

Le second temps $(T_1)_2$ dont la mesure est moins précise apparaît à des températures de plus en plus élevées quand la chaîne s'allonge. Le phénomène est d'autant plus important que la chaîne est plus courte. Dans le tableau nous avons inscrit « non » lorsque rien ne permet de déceler l'existence de ce deuxième temps dont la valeur semble relativement insensible à la température et à la longueur de la chaîne. On ne considère dans la suite que $(T_1)_1$. Par dilution dans un solvant non protoné on a T_1 rotation.

Ces mesures de $(T_1)_{rot}$ ont été faites pour C_3H_7Br, $C_5H_{11}Br$ et $C_7H_{15}Br$ en solution dans CCl_4 ou C_2Cl_4.

La mesure de la viscosité des solvants montre que les pentes de Log $(T_1)_{rot}$ et de Log η en fonction de 1/T sont très approximativement égales, ce qui exclut l'existence d'interaction solvant-soluté (*fig.* 2).

Pour une molécule possédant n_2 protons dans un groupe CH_2 et n_3 protons dans un groupe CH_3 on a [1] :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{rot} = \left(\frac{3}{2}\frac{n_2}{N} + 3\frac{n_3}{N}\right)\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\tau_C, \tag{1}$$

avec $N = n_2 + n_3$; τ_c, temps de corrélation de rotation; r, distance entre deux protons.

Les valeurs de τ_c calculées par (1) sont comparées (*fig.* 3) aux valeurs de $\tau_D/3$; τ_D étant le temps de relaxation diélectrique résultant des mesures de C. P. Smyth ([2]). Il faut noter cependant que

$$(2) \qquad \frac{\tau_{\text{Debye}}}{3} = \frac{4\,\pi\eta\, a^3}{3\,k\,T},$$

calculé à partir de la viscosité observée et d'un rayon moléculaire moyen, est très supérieur à τ_c calculé par (1).

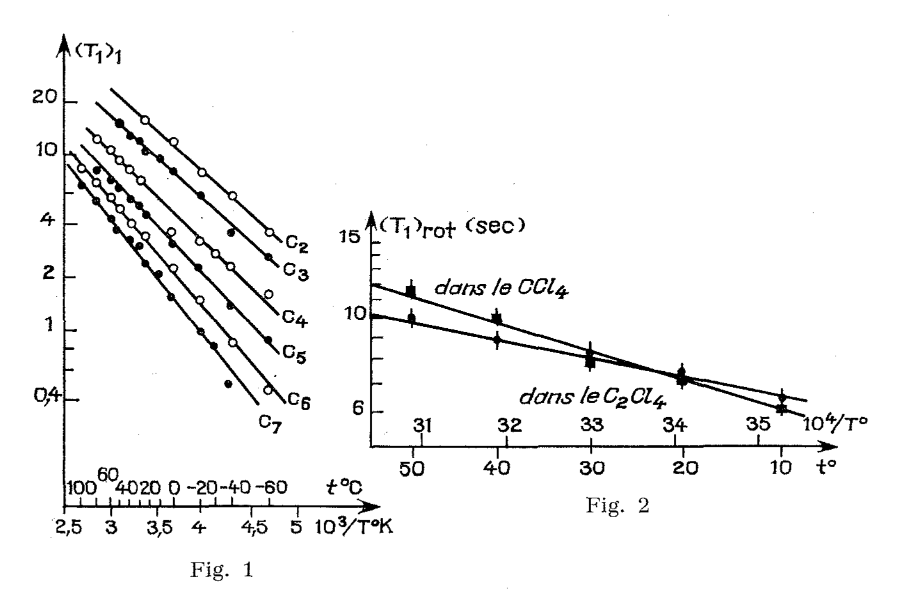


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Temps de relaxation $(T_1)_1$ (s), des bromures $C_nH_{2n+1}Br$.

Fig. 2. — Log $(T_1)_{rot}$ et Log η du $C_5H_{11}Br$ en fonction de 1/T (K).

Spernol-Wirtz ([3]) et Gierer-Wirtz ([4]) corrigent la relation de Debye en introduisant un facteur de microviscosité.

Les valeurs ainsi calculées sont encore très supérieures aux valeurs observées (*fig.* 4).

La relation de Nora Hill [([5]), ([6])] permet de calculer un temps de corrélation de rotation :

$$(3) \qquad \tau_{\text{Hill}} = \frac{3}{k\,T}\,\frac{I}{\mu}\,\eta\sigma,$$

I, moment d'inertie de la molécule de soluté; μ, masse réduite soluté-solvant; η, viscosité du solvant; σ, somme des rayons moléculaires.

La figure 4 donne la valeur de τ_{Hill}. Si l'on se borne à la seule forme *trans* la valeur obtenue est cette fois beaucoup trop faible pour C_3H_7Br. Le moment d'inertie dynamiquement équivalent est calculé par la relation

(4) $$\frac{3}{I} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3},$$

où I_1, I_2 et I_3, sont les moments principaux d'inertie.

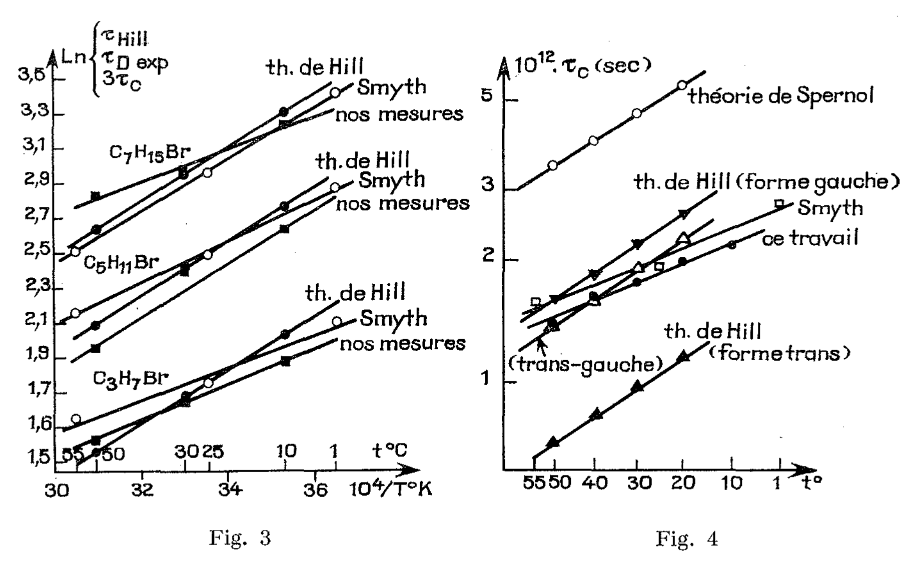


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Log τ_{Hill}, Log $\tau_{D\,exp}$, Log $(3\,\tau_C)$ en fonction de 1/T (K).

Fig. 4. — Log des différents temps de corrélation du C_3H_7Br en fonction de 1/T (K).

Si en revanche on tient compte des formes gauches en admettant qu'il existe entre les différents rotamères un équilibre de Boltzmann, on peut obtenir un accord assez remarquable entre τ_{Hill} et les temps de corrélation τ_C et diélectrique sur un large domaine de température. τ_{Hill} est calculé par

(5) $$\tau_{Hill} = \frac{\tau_G\,N_G + \tau_{G'}\,N_{G'} + \tau_T\,N_T}{N_G + N_{G'} + N_T},$$

où N_G, $N_{G'}$, N_T, sont les populations.

On a pris $E_G - E_T = +\,0{,}8$ kcal/mole pour le chaînon C—C—C et $E_G - E_T = -\,0{,}2$ kcal/mole pour le chaînon C—C—Br [7].

Dans le cas le plus complexe de $C_5H_{11}Br$ et de $C_7H_{15}Br$ seuls les conformères les plus stables ont été retenus, soit 17 sur 27 pour le premier et 27 sur 213 pour le second. Les calculs du moment d'inertie équivalent

pour chaque conformère ont été effectués grâce à un programme publié par Fleury et Tabacik [8].

Les valeurs de τ_{HH} ainsi obtenues sont comparées dans la figure 3 aux valeurs expérimentales de Smyth et à celles qui résultent de nos mesures.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) D. E. WOESSNER et coll., *J. Magnet. Reson.*, 1, 1969, p. 105.

(2) W. M. HESTON, E. J. HENNELLY, H. L. LAQUER et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4093, 4097 et 4102.

(3) A. SPERNOL et K. WIRTZ, *Z. Naturforsch.*, 8 *a*, 1953, p. 522.

(4) A. GIERER et K. WIRTZ, *Z. Naturforsch.*, 8 *a*, 1953, p. 532.

(5) N. E. HILL, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 67 B, 1954, p. 149.

(6) N. E. HILL, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 68 B, 1955, p. 159.

(7) R. J. W. LE FEVRE et B. J. ORR, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5353.

(8) V. TABACIK et G. FLEURY, Computer program exchange library, Perkin-Elmer Corp. Norwalk (U. S. A.).

Chimie structurale,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des [1]-benzothiéno-[3.2-d] pyrimidines.*

Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Paulette Touzot** et Mlle **Rose-Marie Riquelme**, transmise par M. Georges Champetier.

L'accès aux dérivés de substitution du cycle pyrimidinique et de l'homocycle de la [1]-benzothiéno-[3.2-*d*] pyrimidine est décrit.

Abordée dans une Note précédente [1] l'étude des [1]-benzothiéno-[3.2-*d*] pyrimidines a été poursuivie dans le cadre de travaux sur des hétérocycles tricycliques intercalables dans le DNA.

La benzothiénopyrimidone **1** (R = H) se prête aux réactions de substitution électrophile sur l'azote lactamique avec le sulfate diméthylique (dérivé **1**, R = CH_3, F 170°, éthanol) le chlorure de benzyle (dérivé **1**, R = $CH_2C_6H_5$, F 176°, éthanol), le bromure d'allyle (dérivé **1**, R = $CH_2CH = CH_2$, F 141°, éthanol) et le monochloracétate d'éthyle (dérivé **1**, R = $CH_2CO_2C_2H_5$, F 195°, éthanol). La réaction d'addition avec le nitrile acrylique est positive en présence de triton B [dérivé **1**, R = $(CH_2)_2CN$, F 259°, acétone]. L'hypothèse de la formation de structures O-substituées, envisageable du fait de la tautomérie lactame-lactime de la matière première peut être exclue après examen des spectres infrarouges et de RMN. Les dérivés **1** présentent des bandes CO intenses vers 1665-1675 cm^{-1}. En RMN, on observe un blindage important (0,45 à $0,75.10^{-6}$) des protons H_2 par comparaison avec le proton H_2 de structures à cycle pyrimidinique aromatique. Par ailleurs, l'existence d'une forme tautomère à groupement lactamique en 1 et 2 pouvant provoquer des substitutions sur N_1, la substitution sur N_3 a été confirmée en prenant comme modèle la N-benzylbenzothiénopyrimidone **1** (R = $CH_2C_6H_5$). La synthèse univoque en a été faite par cyclisation du carbéthoxy-2 formamido-3 benzothiophène, F 173° (acétone) spectre infrarouge ν (NH) = 3 200 cm^{-1}, ν (CO) = 1725 cm^{-1} avec la benzylamine en présence d'oxychlorure de phosphore.

La thionation de la benzothiénopyrimidone **1** (R = H) avec le pentasulfure de phosphore dans la pyridine donne la benzothiénopyrimidinethione **2** (R = H), F 300° (éthanol) dont la désulfuration avec le nickel de Raney constitue une nouvelle synthèse de la [1]-benzothiéno-[3.2-*d*] pyrimidine [1], F 144° (isopropanol). En vue de l'étude de la structure des dérivés résultant de substitutions électrophiles sur la benzothiénopyrimidinethione **2** (R = H) la thionation a été appliquée à des benzothiénopyrimidones N substituées pour conduire aux thiones **2** (R = CH_3), F 236° (éther éthylique) et **2** (R = $CH_2C_6H_5$), 234° (éthanol).

Un autre accès vers les benzothiénopyrimidones obtenues jusqu'ici selon la méthode de Niementowski [2] a été mis au point avec l'adaptation

de la méthode de Bogert et Seil ([3]) qui met en œuvre des benzoxazones. L'amino-3 carboxy-2 benzothiophène ([4]) peut être cyclisé par chauffage au reflux dans l'anhydride acétique pour donner la benzothiénooxazone **3**, R = CH_3, F 186° (dioxanne), spectre infrarouge ν (CO) = 1745 cm^{-1}. L'ouverture de l'oxazone au moyen d'amines permettra d'aboutir à des benzothiénopyrimidones **4** disubstituées. Par chauffage dans l'aniline à 150°, on aboutit au dérivé **4** (R = CH_3, R_1 = C_6H_5), F 239° (éthanol), spectre infrarouge ν (CO) = 1680 cm^{-1}.

La benzothiénopyrimidinethione **2**, R = H se prête à des réactions d'addition avec l'acrylonitrile ou de substitution avec divers réactifs aboutissant à des thioéthers **5** dont la structure est établie par comparaison des spectres de RMN avec ceux des thiones **2** et des thioéthers obtenus par synthèse univoque : dérivés **5**, R = CH_3, F 134° (éther éthylique); R = $CH_2C_6H_5$, F 118° (éthanol); R = CH_2COOH, F 270° (acide acétique) et R = $(CH_2)_2CN$, F 259° (acétone). Les thioéthers **5**, R = CH_2COOCH_3, F 140° (éthanol) et R = C_6H_5, F 98° (éther éthylique) sont synthétisés par substitution de la chloro-4 benzothiénopyrimidine **6** (R = Cl), avec le thioglycolate de méthyle et le thiophénol.

Les substitutions nucléophiles faites sur la chlorobenzothiénopyrimidine **6** (R = Cl) permettent l'introduction d'autres substituants sur le cycle et l'obtention d'éther-oxydes **6**, R = OCH_3, F 142° (éther éthylique), R = OC_2H_5, F 155° (éther éthylique), R = $OCH_2CH = CH_2$, F 66° (éther éthylique) et R = OC_6H_5, F 122° (éther éthylique) avec les alkoxydes de sodium et avec le phénate de sodium. Avec l'ammoniac à 80° en solution méthanolique on obtient l'amine **6**, R = NH_2, F 280° (sublimable à 260° sous 0,5 mm), spectre infrarouge, ν (NH) = 3 310, 3 130 et 1675 cm^{-1}.

On prépare de même avec l'amine appropriée les dérivés **6**, $R = NHC_2H_5$, F 202°, **6**, $R = N(C_2H_5)_2$, F 62°, la N-pipéridino-4 benzothiénopyrimidine, F 80° et la N-morpholino-4 benzothiénopyrimidine, F 78°.

La benzothiénopyrimidine **6** (R = H) et la benzothiénopyrimidone **1** (R = H) se prêtent à des réactions de substitution électrophile, au niveau de l'homocycle pour conduire à des dérivés dont la structure exacte est en cours d'étude : bromobenzothiénopyrimidine **7**, R = H, F 208° (éthanol); bromobenzothiénopyrimidone **8**, R = H, R_1 = Br, F > 300° (acétonitrile), spectre infrarouge, ν (CO) = 1665 cm^{-1}; nitrobenzothiénopyrimidone **8**, R = H, $R_1 = NO_2$, F 300° (acide acétique), spectre infrarouge, ν (CO) = 1670 cm^{-1}; dinitrobenzothiénopyrimidone **8**, $R = R_1 = NO_2$, F > 300° (dioxanne), spectre infrarouge, ν (CO) = 1665 cm^{-1}.

La réduction de la nitrobenzothiénopyrimidone avec le nickel de Raney conduit à l'aminobenzothiénopyrimidone **8**, R = H, $R_1 = NH_2$, F 218°, spectre infrarouge, ν (CO) = 1670 cm^{-1}, ν (NH) = 3 330 cm^{-1} tandis que la chlorodéshydroxylation de la bromobenzothiénopyrimidone donne la bromochlorobenzothiénopyrimidine **7**, R = Cl, F 192° (acétonitrile).

L'hydrazino-4 benzothiénopyrimidine **6**, $R = NHNH_2$ permet d'accoler un cycle supplémentaire à la pyrimidine. L'acide formique au reflux donne un dérivé formylé, **6**, R = NHNHCHO, F 239°, spectre infrarouge ν (CO) = 1685 cm^{-1}, ν (NH) = 3 205 et 1610 cm^{-1}. La cyclisation qui est assurée par chauffage de ce dérivé formylé avec l'oxychlorure de phosphore dans le dioxanne donne la triazolobenzothiénopyrimidine **9**, X = CH, F 212° (dioxanne). Par contre, l'acide acétique au reflux provoque directement une cyclisation en méthyltriazolobenzothiénopyrimidine **9**, $X = CCH_3$, F 94° (acide acétique) et l'acide nitreux en tétrazolobenzothiénopyrimidine **9**, X = N, F 212° (éthanol).

Les spectres de RMN et les résultats des microanalyses élémentaires sont en accord avec les structures proposées. Les résultats expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) M. Robba, P. Touzot et R. M. Riquelme, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4549.
(2) V. Niementowski, *J. Prakt. Chem.*, 51, 1895, p. 564.
(3) M. T. Bogert et H. A. Seil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27, 1905, p. 1305.
(4) D. E. L. Carrington, K. Clarke et R. M. Scrowston, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 1533.
(5) E. Campaigne et R. E. Cline, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 39.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R.
des Sciences pharmaceutiques,
1, rue Vaubénard,
14032 Caen-Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions diastéréogènes dans la série du benzène chrome tricarbonyle.* Note (*) de MM. **Bernard Gautheron**, **Jack Besançon**, et Mlle **Annie Card**, présentée par M. Henri Normant.

Les benchrotrénocyclohexénones **2** ont été préparées en utilisant deux types de réactions diastéréogènes : condensation de $Cr(CO)_6$ sur les cétones benzéniques et cyclisation des acides benchrotréniques. La configuration relative des cétones est déterminée par voie chimique et l'on indique quelques données RMN spécifiques à ce type de composés.

Dans le cadre des études faites au laboratoire sur les réactions diastéréogènes en série benchrotrénique [(1), (2), (3)], nous avons préparé les cétones du type **2** dans lequel le substituant peut être fixé sur un sommet quelconque du cycle orthocondensé. Si l'on adopte la systématique proposée antérieurement (1), la synthèse de ces composés peut être réalisée selon deux voies correspondant à l'ordre des séquences d'introduction des caractéristiques stéréochimiques : $(S_d, A_c) + M_l$ et $(M_l, A_c) + S_d$.

Réactions selon la séquence $(S_d, A_c) + M_l$. — Le marquage latéral (M_l) est introduit par condensation du chrome hexacarbonyle sur les cétones **1**.

4 5 iPr 3 6 2 1 O — $Cr(CO)_6$ → iPr O H_1 $Cr(CO)_3$

1 **2**

x : substituant sur carbone 6 — *a* : dérivé *endo*
y : » » 5 — *b* : dérivé *exo*
z : » » 4

1 *x* est obtenu directement par alkylation de la benzéno-2.3 cyclohexanone dans le *t*-amylate de sodium selon (4); liquide incolore, $É_{25}$ 175-178°. La préparation de **1** *y* est beaucoup plus complexe et utilise une suite de réactions déjà mentionnée dans d'autres séries par Kagan (5); liquide incolore, $É_2$ 130°.

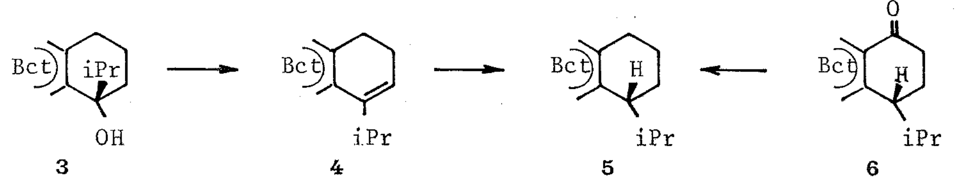
Pour accéder à **1** *z*, nous avons utilisé une voie analogue à la préparation de **1** *y* en utilisant au départ l'acide méthyl-4 pentène-2 oïque isolé selon Linstead [(6), (7)]; huile jaune citron.

La condensation du chrome hexacarbonyle est réalisée à l'ébullition, (20 à 40 h) dans le mélange oxyde de butyle-heptane. Après séparation chromatographique (Kieselgel G, éther-benzène-hexane 1/1/2,5), on isole, dans chaque cas, les deux cétones attendues : **2** *xa*, $(C_{16}H_{16}O_4Cr)$, F 157° (éther-pentane), 87 % et **2** *xb*, $(C_{16}H_{16}O_4Cr)$, F 91° (éther-pentane), 13 %; **2** *ya*, $(C_{16}H_{16}O_4Cr)$, F 168° (éther-pentane), 37 % et **2** *yb*, $(C_{16}H_{16}O_4Cr)$,

F 115° (éther-pentane), 63 %; **2** *za*, ($C_{16}H_{16}O_4Cr$), F 113° (éther-hexane), 75 % et **2** *zb*, ($C_{16}H_{16}O_4Cr$), F 100° (éther-hexane), 25 %.

Le site *endo* ou *exo* du substituant des cétones **2** *x* et **2** *y* a été déterminé par un ensemble de réactions déjà utilisé en série ferrocénique [([8]), ([9])] et en série benchrotrénique ([1]).

Pour les cétones **2** *z*, la configuration relative a été déterminée grâce au schéma de filiation suivant :



L'alcool **3** ($C_{16}H_{18}O_4Cr$, F 118°, éther-hexane) obtenu exclusivement dans la synthèse magnésienne sur la cétone cyclique correspondante est déshydraté ($KHSO_4$) en **4** ($C_{16}H_{16}O_3Cr$, F 64°, éther-pentane). L'hydrogénation catalytique de **4** sur oxyde de platine donne le dérivé *endo* **5** ($C_{16}H_{18}O_3Cr$, F 96°, éther-pentane) qui est identifié à un échantillon obtenu par réduction selon Clemmensen de la cétone **2** *za*.

Les proportions des diverses cétones isolées montrent que, contrairement à ce que l'on pouvait attendre en ne considérant que les seuls effets stériques dans la réaction de complexation, les cétones benzéniques **1** *z* et **1** *x* conduisent préférentiellement aux cétones benchrotréniques *endo*. Ce résultat traduit une fixation préférentielle du réactif du côté *le plus encombré* de la molécule. Par contre, l'attaque de Cr $(CO)_6$ se fait normalement du côté stériquement le plus favorisé pour la cétone **1** *y* et l'anomalie précédente ne s'observe pas si le susbtituant est un groupement méthyle ([1]).

Réactions selon la séquence $(M_l,\ A_c) + S_d$. — La disubstitution dissymétrique (S_d) est introduite par cyclisation d'acides benchrotréniques substitués. Selon cette séquence nous avons réalisé uniquement la synthèse des cétones **2** *x* et **2** *y*.

C_6H_5—C(=O)—CH(*i*-Pr)CH_2CO_2H **(6)**

C_6H_5—C(=O)—CH_2—CH(*i*-Pr)CO_2H **(7)**

Bct—C(=O)—CH(*i*-Pr)—CH_2CO_2H **(8)**

Bct—C(=O)—CH_2CH(*i*-Pr)CO_2H **(9)**

Bct—CH_2—CH(*i*-Pr)CH_2CO_2H **(10)**
↓
2 *ya* + **2** *yb*
78 % 22 %

Bct—CH_2—CH_2—CH(*i*-Pr)—CO_2H **(11)**
↓
2 *xa* + **2** *xb*
28 % 72 %

[Bct = $(CO)_3CrC_6H_5$]

La condensation selon Friedel et Crafts de l'anhydride isopropylsuccinique sur le benzène conduit aux deux acides **6** et **7** dont les esters méthyliques ne se séparent qu'imparfaitement par chromatographie. Par contre si l'on soumet ces esters à l'action du chrome hexacarbonyle, les dérivés complexés se séparent aisément sur colonne de Kieselgel et conduisent aux acides **8** ($C_{16}H_{16}O_6Cr$, F 184°, éther-pentane) et **9** ($C_{16}H_{16}O_6Cr$, F 155°, éther-hexane).

La position du substituant dans la chaîne carbonée peut être facilement précisée par spectroscopie RMN; la proximité du groupement isopropyle et du reste benchrotrényle dans **8** différencie les deux protons ortho du squelette métallocénique et les méthyles du substituant.

La réduction selon Clemmensen de **8** et **9** conduit respectivement aux acides **10** et **11** qui sont finalement cyclisés sous l'action de l'acide polyphosphorique. Dans chaque cas la stéréosélectivité est très marquée. L'acide **10** donne préférentiellement la cétone *endo*; l'acide **11** conduit à un excès de cétone *exo*.

La formation préférentielle de l'un des isomères peut s'expliquer raisonnablement en envisageant la géométrie la plus probable du complexe privilégié de la réaction diastéréogène [(8), (9)].

CARACTÉRISTIQUES RMN DES CÉTONES CYCLIQUES. — Dans une première approche, nous avons simplement relevé la position du signal du substituant isopropyle et du proton H_1 du système benchrotrénique dans deux solvants différents : le chloroforme et le benzène deutériés.

Dans $CDCl_3$, les groupements méthyle du substituant sont généralement équivalents quel que soit le site du substituant sauf toutefois pour les isomères **2** *xa* et **2** *yb* dans lesquels ils présentent une légère anisochronie. De plus, un substituant *endo* fixé sur les sommets 4 ou 6 du cycle orthocondensé se trouve dans la zone de déblindage du groupe $Cr(CO)_3$. Ce résultat a déjà été rapporté pour une série analogue (10). Par contre, on trouve un effet inverse quand on compare **2** *ya* et **2** *yb*.

Dans le benzène deutérié, l'effet du solvant entraine un blindage du substituant quelle que soit sa position. Ce glissement chimique est particulièrement important pour les cétones **2** *y* et **2** *z*.

Nous remarquons enfin que l'influence du benzène deutérié sur le proton H_1, se manifeste par un blindage de l'ordre de $0{,}2.10^{-6}$. Ce résultat est en complet désaccord avec les règles empiriques qui traduisent l'effet des solvants aromatiques sur le glissement chimique de tels protons [(11), (12)].

Une analyse détaillée sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) J. BESANÇON, G. TAINTURIER et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1084.

(2) (*a*) J. BESANÇON, A. CARD, Y. DUSAUSOY et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 545; (*b*) J. BESANÇON, J. TIROUFLET, Y. DUSAUSOY et A. CARD, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

([3]) C. Moïse, D. Sautrey et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4562.
([4]) S. Bory, M. Fétizon, P. Laszlo et D. H. Williams, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2544.
([5]) J. Barry et H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4737.
([6]) R. P. Linstead, E. G. Boble et E. J. Boorman, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 557.
([7]) R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2505.
([8]) H. Falk et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
([9]) B. Gautheron et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 273.
([10]) G. Jaouen et R. Dabard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1610.
([11]) G. Wilson, D. E. Rivett et D. H. Williams, *Chem. and Ind.*, 1969, p. 109.
([12]) D. H. Williams et N. S. Bhacca, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2021.

Laboratoire
de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la structure des constituants des micelles cationiques sur leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrolyse alcaline de l'acétate et du laurate de p-nitrophényle.* Note (*) de M. **Gilbert Meyer**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude comparative de l'accélération de l'hydrolyse basique des esters de *p*-nitrophényle par les micelles formées à partir des sels d'ammonium (A), (B), (C), (D) montre que la présence du groupe OH en β de l'azote exalte considérablement l'effet catalytique. Cette exaltation augmente avec le nombre de ces groupes; elle n'est pas due à un effet de polarité, mais à un effet spécifique de OH qui agirait par catalyse générale acide.

Nous avons poursuivi l'étude déjà entreprise [1] sur la catalyse micellaire lors de l'hydrolyse alcaline des esters. Nous avions constaté que l'effet catalytique des micelles formées à partir des molécules de (A) était environ 35 fois plus important que celui des micelles correspondant au C. T. A. B. (bromure de cétyltriméthylammonium). Le travail exposé dans cette nouvelle Note poursuit deux buts.

Le premier est de vérifier si l'introduction de nouveaux groupements OH accroît encore l'effet observé ce qui permettrait de disposer de catalyseurs plus efficaces. Cependant, rien ne prouve *a priori* qu'un deuxième groupe OH augmente ou même ne diminue pas cet effet.

Le second est de connaître le résultat du remplacement d'un OH par un OCH_3. En effet, la polarité de ces deux groupements voisins de l'azote étant sensiblement la même comme le montre la similitude des effets inductifs [2], il nous a semblé intéressant de voir si l'effet catalytique était modifié, auquel cas le rôle de l'atome d'hydrogène du groupe OH serait mis en évidence.

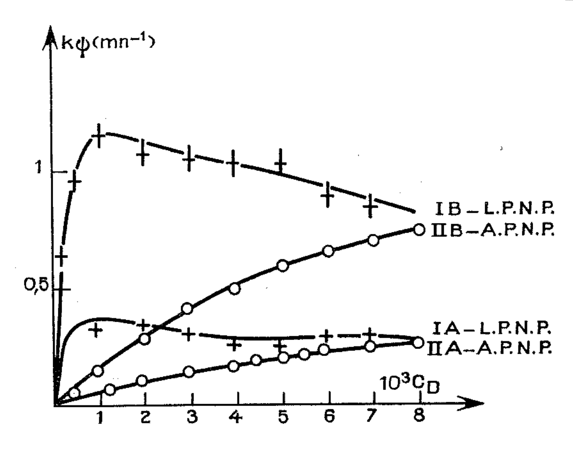
C'est pourquoi nous avons préparé d'autres sels d'ammonium quaternaire : (B), (C), (D) [3] et nous avons étudié l'effet micellaire sur l'hydrolyse de deux esters : l'acétate de *p*-nitrophényle (A. P. N. P.) et le laurate de *p*-nitrophényle (L. P. N. P.); ce dernier a été choisi afin de pouvoir apprécier l'effet d'un substituant à longue chaîne.

(A) $(CH_3)_2\overset{+}{N}\begin{cases} CH_2-CH_2-OH \\ (CH_2)_{15}-CH_3 \end{cases}, Br^-$

(B) $CH_3-\overset{+}{N}\begin{cases} (CH_2-CH_2-OH)_2 \\ (CH_2)_{15}-CH_3 \end{cases}, Br^-$

(C) $(CH_3)_2\overset{+}{N}\begin{cases} CH_2-CH_2-O-CH_3 \\ (CH_2)_{15}-CH_3 \end{cases}, Br^-$

(D) $(CH_3)_2-\overset{+}{N}\begin{cases} C(CH_2-OH)_3 \\ (CH_2)_{15}-CH_3 \end{cases}, Br^-$



Hydrolyse des esters de *p*-nitrophényle en présence de (A) et (B).
pH 8,12, tampon « Tris », $t = 25^o$.

Les résultats obtenus par la méthode spectrophotométrique ([1]) sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Hydrolyse alcaline de l'A. P. N. P. ($C = 3.10^{-5}$ M)
en solution aqueuse à 1 % *d'acétonitrile, à* pH 8,12 *à* 25° *et* pH 7,61 *à* 43,3°.
Tampon : tris (hydroxyméthyl) aminométhane ([4]). Concentration : 2.10^{-2} M.

	Eau	C. T. A. B.	(A)	(B)	(C)	(D)
k_ψ/k_0 à 25°	1	3,7	150	440	2,9	–
k_ψ/k_0 à 43,3°	1	4	81	–	–	320

Les valeurs k_ψ/k_0 représentent les rapports des constantes de vitesse en présence de détergent, à une concentration de 8.10^{-3} M ([5]) et sans détergent.

A cause de sa faible solubilité à la température ambiante, les essais avec (D) ont été effectués à 43,3°, les concentrations variant de 0 à 4.10^{-3} M. Nous avons vérifié d'une part que la réaction suit bien l'équation de la catalyse par les ions HO^-, $k_\psi = k_{HO^-} [HO^-]$, et que, d'autre part, le rapport k_ψ/k_0 est sensiblement le même à pH 8,12 (tampon « tris ») et à pH 9,56 [tampon carbonate-bicarbonate de sodium précédemment utilisé ([1])].

Afin de pouvoir confirmer ces résultats, nous avons également déterminé les constantes de vitesse au moyen d'un pH-stat. Celui-ci présente l'avantage de pouvoir opérer en milieu non tamponné et de suivre la formation de l'acide acétique libéré. Comme son emploi est cependant moins commode que la méthode spectrophotométrique, nous n'avons utilisé le pH-stat que pour des vérifications. Ainsi à pH 8,12 et à 25°, on trouve par cette méthode $k_\psi = 0,22$ mn^{-1} pour une concentration en détergent de 8.10^{-3} M, et $k_\psi = 0,23$ mn^{-1} par la méthode ultraviolette; cette dernière valeur

correspond à une concentration en tampon nulle, et est obtenue par extrapolation des valeurs trouvées avec diverses concentrations en tampon. Dans les deux cas, la force ionique est maintenue constante par addition de KCl.

Les résultats du tableau I montrent que la présence d'un deuxième groupement β-hydroxyéthyle [(B) et (D)] exalte encore l'effet catalytique par rapport au détergent monohydroxylé (A). Par contre, le remplacement de OH par OCH_3, (C), ramène l'effet catalytique au niveau de celui qui est observé avec le C. T. A. B.

L'allure générale des courbes pour l'A. P. N. P. et le L. P. N. P. n'est pas la même (voir *fig.*). Cette différence s'explique par une plus grande association du L. P. N. P. vis-à-vis de la micelle, par suite de la plus grande importance des forces hydrophobes ([5]). On atteint ainsi plus rapidement l'effet maximal.

La spécificité du groupement hydroxyle est encore soulignée par les valeurs d'énergie d'activation, très différentes de celles calculées en l'absence de détergent ou en présence de C. T. A. B. (tableau II).

TABLEAU II

Hydrolyse de l'A. P. N. P.

	Sans détergent	C. T. A. B.	(A)
E_a (kcal)	11 ∓ 1	11 ∓ 1	5,2 ∓ 0,5
$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal)	15,9	14,8	12,3
$\Delta S^{\ddagger}$ (u. e.)	—19 ∓ 4	—14 ∓ 4	—26 ∓ 2

E_a a été déterminée pour (A) d'après les valeurs de k_m ([1]) à 10, 25 et 43,3°. Pour le C. T. A. B., la valeur de k_ψ pour une concentration en détergent de 8.10^{-3} M étant très voisine de k_m, nous avons pris cette première valeur pour le calcul des grandeurs d'activation. Connaissant les valeurs de $[HO^-]$ pour ces trois températures [([4]), ([6])], nous avons calculé k_{HO^-}. Cela nous a permis de déterminer E_a à partir de la droite d'Arrhénius, $\Delta G^{\ddagger}$ et $\Delta S^{\ddagger}$ ([7]).

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'exaltation de l'effet micellaire par les groupes OH que nous avons observée.

Nous avons déjà signalé la possibilité d'une catalyse nucléophile ou d'une catalyse générale ([1]). Des exemples de catalyse nucléophile en présence de micelles dérivés de l'imidazole ont d'ailleurs été signalés ([8]). Cependant, un mécanisme de catalyse générale acide faisant intervenir le groupe hydroxyle du tensioactif nous semble particulièrement digne d'intérêt. Ceci est d'ailleurs en parfait accord avec les interprétations données par Chevion ([9]) dont nous avons eu connaissance au moment de la rédaction de ce texte. Ce dernier travaille sur un détergent de type (A), mais possé-

dant une chaîne hydrophobe plus courte et, de ce fait, observe un effet catalytique moins important. Selon Chevion, le groupement carbonyle serait activé vis-à-vis d'une attaque nucléophile, par suite de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle du détergent et le substrat. L'existence de ces liaisons hydrogène peut expliquer la valeur étonnamment faible que nous avons trouvée pour l'énergie d'activation en présence de (A). De plus, malgré une certaine imprécision sur le calcul de $\Delta S^{\neq}$, sa valeur semble indiquer une plus grande structuration de l'état de transition avec (A).

J'ai eu, avec Mlle B. Tchoubar et Mme P. Viout, de fructueuses discussions.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) G. Meyer, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4581.
(2) J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, 1963, John Wiley Inc., New York, p. 222.
(3) (B), (C), (D) ont été respectivement préparés par action du bromure d'hexadécyle sur les amines tertiaires correspondantes.
(3a) H. T. Clarke, H. B. Gillespie et S. Z. Weisshaus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4571.
(3b) M. Senkus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1515.
(4) R. G. Bates et V. E. Bower, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1322.
(5) L. R. Romsted et E. H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4404.
(6) H. S. Harned et B. B. Owen, *The physical Chemistry of electrolytic solutions*, 3rd Ed. 1958, Reinhold Pub. Corp. New York, Chapman and Hall Ltd., London, p. 645.
(7) W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, Mc Graw Hill Book Company 1969, p. 606.
(8) W. Tagaki, M. Chigira, T. Amada et Y. Yano, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 219.
(9) M. Chevion, J. Katzhendler et S. Sarel, *Israel J. Chem.*, 10, 1972, p. 975.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2 *à* 8, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition chromone-coumarine : passage de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 à l'azido-4 coumarine.* Note (*) de MM. **Marc Payard**, **Jacques Couquelet** et **Alain Paturet**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons préparé l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 qui, dans certaines conditions, peut conduire à l'azido-4 coumarine. Il s'agit là d'une nouvelle voie d'accès à ce composé que nous avons préparé par ailleurs selon la méthode classique au départ de la chloro-4 coumarine.

La réaction que nous décrivons tend à prouver l'existence d'une authentique transposition chromone-coumarine.

L'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 **1** a été préparé par Zagorevskii en 1967 ([1]) par deux voies différentes : action de l'acide nitreux sur l'hydrazide correspondant, action de l'azoture de sodium sur le chlorure d'acide.

1

Nous avons voulu reprendre cette dernière préparation en y apportant certaines modifications. Si l'on opère en l'absence de solvant, vers 30°C, on n'obtient plus l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 mais l'azido-4 coumarine **2**.

2

Cette réaction n'est pas sans rappeler l'obtention de chloro-4 coumarine à partir du chlorure de l'acide chromone carboxylique-2 [([2]) à ([5])]; nous avons nous-mêmes étudié cette réaction au laboratoire.

Essai d'approche du mécanisme. — Les isomérisations chromones-coumarines sont un phénomène bien connu. Pour la transformation : hydroxy-2 chromone **3** hydroxy-4 coumarine **4**, le mécanisme est très simple puisqu'il s'agit d'une tautomérie entre ces deux formes et la forme dicétonique ou benzopyranne dione-2.4 **5** ([6]).

3 ⇄ **4** ⇄ **5**

L'existence de ces formes tautomères a été démontrée par Arndt [7] qui obtient un mélange de méthoxy-4 coumarine et de méthoxy-2 chromone en traitant l'hydroxy-4 coumarine par le diazométhane.

La transformation d'acylamino-2 chromone en hydroxy-4 coumarine [1] peut facilement s'expliquer en envisageant le passage par l'intermédiaire d'une imino-2 chromanone dont l'hydrolyse conduit à l'hydroxy-4 coumarine.

La transformation du chlorure de l'acide chromone carboxylique-2 **6** en chloro-4 coumarine **8** est plus complexe. Zagorevskii fait intervenir le chlorure d'acide dichloro-4.4 chromène carboxylique-2 **7** selon le mécanisme suivant :

Nous avons nous-mêmes réussi à isoler le chlorure de l'acide dichloro-4.4 chromène carboxylique-2 **7**, mais, à la suite de plusieurs expériences, nous pensons que ce mécanisme n'est pas le seul qui puisse intervenir dans la réaction.

TABLEAU

Constantes physiques de l'azido-4 coumarine **2** :

F 164°C (*) (éthanol)

— Spectre infrarouge (KBr) : N_3 : 2 140 et 2 120 cm^{-1} ; CO : 1720 cm^{-1} (large); C=C : 1680, 1600, 1480 et 1450 cm^{-1}.

— Spectre de RMN ($CDCl_3$) : =CH—CO—O— à $6{,}12.10^{-6}$ (singulet); protons aromatiques à $7{,}5.10^{-6}$ (multiplet).

— Spectre de masse : P. M. = 287.

— Analyse élémentaire pour $C_9H_5O_2N_3$:

	C %	H %	N %
Calculé.................	57,75	2,67	22,46
Trouvé..................	57,67	2,62	22,58

(*) Bloc Maquenne électrique.

L'analogie entre l'ion azoture et les ions halogénures nous a amenés à chauffer le chlorure d'acide chromone carboxylique-2 **6** en présence d'une solution aqueuse d'azoture de sodium. Dans ces conditions nous obtenons l'azido-4 coumarine **2**.

La structure de ce composé a été confirmée par spectrographie infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse comme en témoigne le tableau.

Nous avons comparé ce produit avec un échantillon d'azido-4 coumarine préparé par chauffage de la chloro-4 coumarine avec une solution aqueuse d'azoture de sodium. Ces deux substances sont parfaitement identiques.

La décomposition thermique de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 **1** formé dans un premier temps, devrait conduire au benzopyranne dione-2.4, donc à l'hydroxy-4 coumarine; un tel processus est en effet classique dans le cas des azotures α, β-éthyléniques ([8]).

CON_3 → N=C=O → H, O

Le fait que nous obtenions l'azido-4 coumarine ne peut s'expliquer de cette manière, pas plus que par le mécanisme invoqué par Zagorevskii pour la chloro-4 coumarine.

Nous sommes en mesure de proposer plusieurs hypothèses pour expliquer cette transposition.

a. Le fait qu'il se forme d'abord un chlorosulfite lors de la chloruration de l'acide chromone carboxylique-2 par le chlorure de thionyle, nous a conduits à rapprocher les groupements chlorosulfites et azides quant à leur arrangement spatial et à nous demander si une attaque directe sur le carbonyle pyronique par dessus le plan du cycle ne serait pas possible. Ceci ne semble guère vraisemblable car nous avons pu obtenir de la chloro-4 coumarine à partir du chlorure d'acide sans passer par un chlorosulfite.

b. Une décarbonylation ionique de l'azoture par un mécanisme analogue à celui de la décomposition des chlorosulfites (SNi) suivi d'une transposition en chloro-4 ou azido-4 coumarine serait également envisageable.

O, N, N, N, O, C, O

c. Il pourrait aussi se produire une décarbonylation radicalaire, fréquente chez les acides carboxyliques α, β-éthyléniques substitués sur le carbone en α; en effet une telle structure stabilise le radical formé. Une transposi-

tion pourrait alors se produire ultérieurement. Cette dernière hypothèse aurait l'avantage de pouvoir s'appliquer à la fois à l'azoture et au chlorure d'acide chromone carboxylique-2.

Quel que soit le mécanisme, il semble bien que le passage de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 à l'azido-4 coumarine soit le résultat d'un nouveau type de transposition chromone-coumarine.

Des expériences en cours nous permettront vraisemblablement de préciser plus complètement ce mécanisme.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) V. A. Zagorevskii, S. M. Glozman, V. G. Vinokurov et V. S. Troitskaya, *Khim. Geterosikl. Soedin*, 3, n° 5, 1967, p. 782.

(2) V. A. Zagorevskii et D. A. Zykov, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 30, 1960, p. 1411.

(3) V. A. Zagorevskii et D. A. Zykov, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 30, 1960, p. 3103.

(4) V. A. Zagorevskii, D. A. Zykov et E. K. Orlava, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 31, 1961, p. 1568.

(5) V. A. Zagorevskii, I. D. Tsertkova, E. L. Orlava et S. L. Portnova, *Khim, Geterosikl. Soedin*, 3, n° 5, 1967, p. 791.

(6) *The structure and reactions of heterocyclic compounds* (M. H. Palmer), E. Arnold. London, 1967, p. 237.

(7) F. Arndt, L. Loewe et coll., *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 319.

(8) *Organic Reactions*, Wiley, 1959, 3, p. 343.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63001 *Clermont-Ferrand-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformations thermiques du photooxyde d'anthracène.* Note (*) de M. **Jean Rigaudy**, Mme **Joële Baranne-Lafont**, MM. **Michel Moreau** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

Par chauffage en solution à diverses températures, le photooxyde d'anthracène **1** *a* peut conduire successivement à deux dimères ou s'isomériser en diéther benzocyclobuténique **3** *a*. L'intermédiaire de ces réactions, comme celui de l'isomérisation du photooxyde diméthylé **1** *b* en **3** *b*, serait un diéther *o*-quinodiméthanique du type **5** qu'il est possible de capter en opérant en présence de philodiènes.

Il a été précédemment établi que divers photooxydes *méso*-anthracéniques alcoylés en *méso*, tels que celui du diméthyl-9.10 anthracène **1** *b*, portés au reflux de solvants à haut point d'ébullition ($\geq$ 130°) subissent, à côté de dégradations en alcoyl-hydroxy-anthrones et anthraquinone, des isomérisations aboutissant à deux types de composés : les acétals bicycliques **2** et les diéthers benzocyclobuténiques **3** ([1]).

Le photooxyde de l'anthracène lui-même, **1** *a*, est plus sensible à la chaleur que ses homologues puisqu'il se transforme déjà complètement par un reflux prolongé (15 h environ) dans le benzène, mais son évolution apparaît distincte car on isole après réaction, par CCM sur silice, à côté d'anthraquinone (15 %) et de traces d'anthracène, un composé en cristaux incolores, F_{inst} 248-250° (éthanol) (65 %), qui est un dimère du photooxyde, $C_{28}H_{20}O_4$. A l'ébullition du toluène, le cours de la réaction reste sensiblement le même, mais le dimère précédent est accompagné d'un second dimère, en cristaux incolores, $C_{28}H_{20}O_4$, F_{inst} 169-170° (éthanol), dans une proportion relative qui croît avec la durée du chauffage. Il a été vérifié que le second dimère provient de l'isomérisation du premier; c'est d'ailleurs le seul qu'on obtienne après reflux dans le *p*-xylène.

On retrouve, par contre, le comportement général si l'on additionne lentement une solution diluée de photooxyde d'anthracène dans l'*o*-dichlorobenzène à de l'*o*-dichlorobenzène bouillant (É 180°), car on sépare alors, à l'issue du chauffage (3 h environ), à côté de l'anthraquinone (10 %), de l'anthracène (5 %) et du second dimère (30 %), un isomère du photooxyde (22 %), $C_{14}H_{10}O_2$, cristaux incolores, F_{inst} 159-160°, qui est le diéther benzocyclobuténique correspondant **3** *a*. Si l'on opère selon la même technique, mais dans le trichloro-1.2.4 benzène (É 213°), il se produit une résinification plus importante mais le pourcentage d'isomérisation en diéther **3** *a* est accru (34 %) et l'on ne trouve plus de dimère. Il est intéressant de signaler à ce propos que les dimères, dont les structures sont actuellement à l'étude, ne donnent pas naissance au diéther **3** *a* lorsqu'on les soumet au reflux dans les solvants chlorés.

Les caractéristiques spectrales [ultraviolet (dans l'éther), λ_{max} nm (log ε) : 272 (3,55); 265 (3,46), 259 (3,24)], très proches de celles de **3** *b* [1], et en particulier le spectre de RMN qui reflète une structure symétrique [dans $CDCl_3$, avec δ(TMS) = 0 : 2 H cyclobutaniques (*s*) à $5{,}83.10^{-6}$; 4 H du noyau dioxygéné (*s*) à $6{,}80.10^{-6}$; 4 H du noyau benzocyclobuténique (*s*) à $7{,}30.10^{-6}$], ne laissaient guère de doutes sur la constitution du diéther **3** *a* qu'on a toutefois confirmée par une dégradation chimique. De même que pour l'homologue diméthylé **3** *b* [1], le traitement du composé par une solution chloroformique de brome, en présence de Na_2CO_3, le transforme en un dérivé de substitution dibromé, **6**, $C_{14}H_8O_2Br_2$, F_{inst} 170-171° (éthanol), qu'on a soumis à une scission par BBr_3 dans le benzène suivie de méthylation au diazométhane. Les deux parties de la molécule étaient caractérisées puisqu'on séparait ensuite, par CCM, du dibromo-1.2 benzocyclobutène *trans*, **7**, F_{inst} 50-52° [F d'après [2] : 52,4-52,8°] (Rdt 67 %), et du dibromo-4.5 vératrole **8** (Rdt 84 %), qui étaient identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques. L'obtention par coupure de **6** de l'isomère *trans* du dibromo-1.2 benzocyclobutène n'impose pas que le diéther **3** *a* possède la même configuration car il serait alors le siège d'une forte contrainte stérique et subirait sans doute facilement une ouverture

concertée ou non. Les conditions de formation de celui-ci et sa stabilité thermique rendent au contraire beaucoup plus probable la configuration *cis*.

Les observations rapportées ci-dessus conduisaient à envisager pour les dimères et pour le diéther **3** *a*, un précurseur commun, en l'occurrence le diéther *o*-quinodiméthanique **5** *a*, dont la cyclisation en **3** *a* pourrait l'emporter sur la dimérisation lorsqu'on le forme en solution très diluée et à température élevée.

Nous avons pu confirmer le passage par un tel intermédiaire en opérant, en présence de philodiènes, dans les conditions qui conduisent aux dimères ou au diéther. Ainsi le chauffage prolongé (15 h environ) d'une solution benzénique de photooxyde d'anthracène (0,6 g), additionnée d'un excès d'anhydride maléique (1 g), fournit en rendement élevé, à côté de l'anthraquinone, un produit d'addition, **9**, $C_{18}H_{12}O_5$, en cristaux incolores, F_{inst} 230-232°. La constitution de ce produit d'addition qui s'accorde avec son spectre de RMN [dans $CDCl_3$, avec δ (TMS) = 0 : 2 H du cycle anhydride (*m*) à $4{,}42.10^{-6}$; 2 H en méso (*m*) à $5{,}9.10^{-6}$; 4 H du noyau dioxygéné (*s*) à $6{,}88.10^{-6}$; 4 H du noyau *o*-dialcoylé (*m*) à $7{,}36.10^{-6}$] a été, en outre, prouvée par dégradation. Son hydrolyse, dans une solution aqueuse de THF à l'ébullition, suivie de la méthylation au diazométhane du diacide résultant, livre un diester méthylique, **10**, $C_{20}H_{18}O_6$, F_{inst} 156-157° (oxyde d'isopropyle), qui s'est révélé apte à subir en THF, sous l'effet de Na_2CO_3 en solution aqueuse au reflux, une double élimination aboutissant au naphtalènedicarboxylate-2.3 de méthyle **11** (90 %) et au pyrocatéchol qu'on a isolé sous forme de dibenzoate (95 %) après un traitement au chlorure de benzoyle.

De la même façon, le photooxyde d'anthracène chauffé au reflux du benzène ou de l'*o*-dichlorobenzène avec la N-méthyl-maléimide conduit à un produit d'addition, **12** *a*, $C_{19}H_{15}O_4N$, en cristaux incolores, F_{inst} 224-225° (éthanol) [RMN dans $CDCl_3$ avec δ (TMS) = 0 : 3 H du $N-CH_3$ (*s*) à $2{,}64.10^{-6}$; 2 H du cycle imide (*m*) à $3{,}98.10^{-6}$; 2 H en méso (*m*) à $5{,}74.10^{-6}$; 4 H du noyau dioxygéné (*s*) à $6{,}72.10^{-6}$; 4 H du noyau *o*-dialcoylé (*m*) à $7{,}15.10^{-6}$], qui se décompose par pyrolyse à température élevée en N-méthyl-naphtalènedicarboximide-2.3, **13** *a*, (75 %), F_{inst} 205° puis 240° [F d'après ([3]) : 205°].

Nous avons vérifié que ni le premier dimère au reflux du benzène, ni le diéther **3** *a* au reflux de l'*o*-dichlorobenzène, ne réagissent avec les philodiènes précédents ; il est donc très probable qu'ils proviennent de la dimérisation ou de la cyclisation du diéther *o*-quinodiméthanique **5** *a*. Cette dernière s'effectuerait évidemment de manière non concertée s'il s'avère que la configuration du diéther benzocyclobuténique est bien *cis*.

Des observations tout à fait analogues ont été faites avec le photooxyde diméthylé **1** *b* lequel, porté au reflux de l'*o*-dichlorobenzène en présence d'un excès de N-méthyl-maléimide, fournit, à côté de l'acétal bicyclique **2** *b*

(35 %), d'anthraquinone (17 %), de méthyl-hydroxy-anthrone (10 %) et de traces du diéther **3** *b* [1], un produit d'addition, **12** *b* (21 %), $C_{21}H_{19}O_4N$, F_{inst} 223-224° (éthanol), que la solution de carbonate à chaud scinde en N-méthyl-diméthyl-1.4 naphtalènedicarboximide-2.3, **13** *b* (76 %), $C_{15}H_{13}O_2N$, F_{inst} 344-345° (toluène), et pyrocatéchol (dibenzoate : 83 %). Dans ce cas, la transformation en diéther **5** est fortement concurrencée par le réarrangement en acétal **2** qui, jusqu'à présent, n'a pas été mis en évidence avec le photooxyde d'anthracène.

On peut remarquer que si le passage par les diéthers *o*-quinodiméthaniques **5** explique bien l'obtention des diéthers **3**, la formation des premiers à partir des photooxydes **1** se justifierait aisément, selon l'hypothèse que nous avons déjà formulée [1], par une isomérisation préalable en diépoxydes instables **4** qui subiraient une double ouverture concertée, analogue à celle qui conduit du diépoxyde *syn* du benzène au dioxocinne-1.4 [4].

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1589.

(2) M. P. Cava et D. R. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 500.

(3) G. F. Jaubert, *Chem. Ber.*, 28, 1895, p. 360.

(4) H. J. Altenbach et E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 11, 1972, p. 937.

E. R. A.,
Oxydation chimique et photochimique,
Laboratoire de Recherches organiques
de l'E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

ERRATUM

—

(*Comptes rendus* du 19 mars 1973.)

Note présentée le 26 février 1973, de MM. *Jean-Louis Piette*, *André Petit* et *Marcel Renson*, Halogénures de tellurényle. II : Synthèse d'arylidène-2 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) tellurophènes (« Telluroaurones ») :

Page 1035, 6e ligne du texte de la Note, *au lieu de* en milieu HCl, *lire* en milieu acide acétique pipéridine.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tension superficielle de l'alliage liquide* Ag-Cu *par la méthode de la goutte posée.* Note (*) de MM. **Alain Bricard**, **Nicolas Eustathopoulos**, **Jean-Charles Joud** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination expérimentale de la tension superficielle d'alliages liquides Ag-Cu a été effectuée par la méthode de la goutte posée en fonction de la température. Les résultats obtenus sont comparés à différentes estimations théoriques.

Le présent travail concerne la détermination de la tension superficielle et du coefficient de température de six alliages Ag-Cu par la méthode

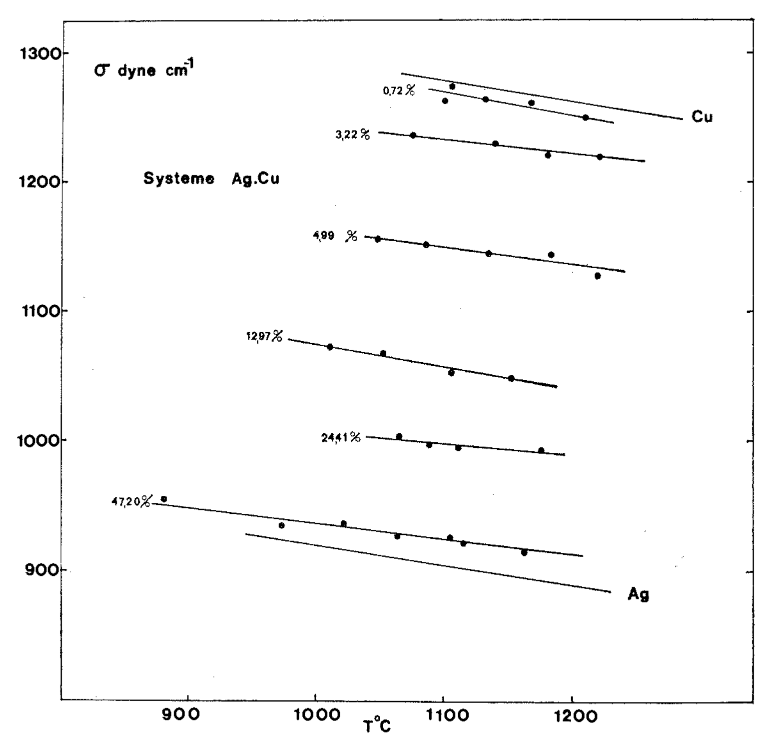


Fig. 1. — Tension superficielle du système Ag-Cu en fonction de la température à différentes compositions.

de la goutte posée sur support de graphite. Le dispositif expérimental ainsi que la méthode de dépouillement utilisée qui est celle proposée par Kozakevitch ([1]), ont fait l'objet d'une description détaillée dans une

publication précédente [2]. Nous préciserons simplement que les mesures sont effectuées sous atmosphère d'hélium en présence d'un « getter » Al-Zr après dégazage préalable sous un vide secondaire de 10^{-6} Torr. D'autre

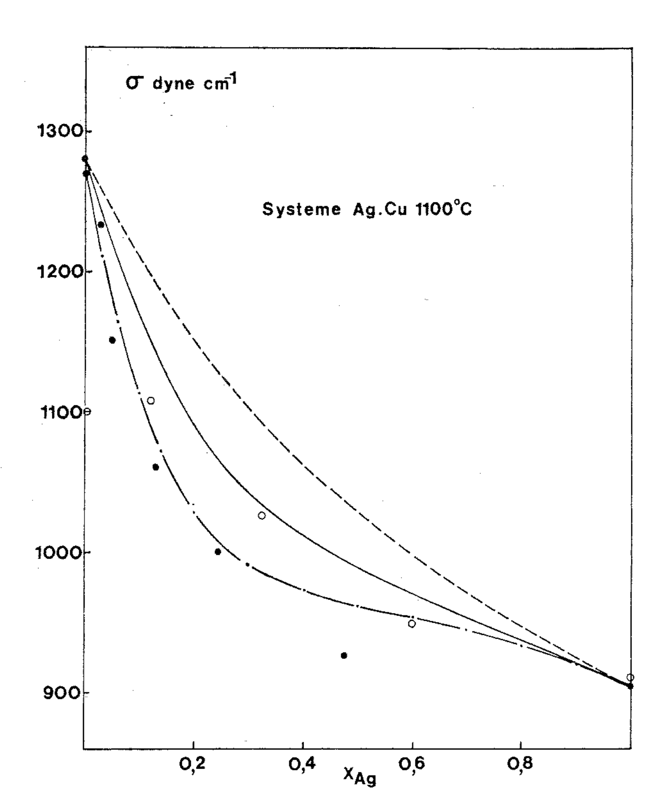


Fig. 2. — Isotherme de tension superficielle (1100°C).
○ Krause et coll.;
● présent travail;
– – – solution idéale;
——— modèle régulier;
—·— modèle quasi chimique.

part, nous rappelons les valeurs des tensions superficielles des corps purs en fonction de la température obtenues précédemment [3] :

$$\sigma_{Cu} = 1282 - 0{,}16\,(T - T_f)\ \text{dyne.cm}^{-1},$$
$$\sigma_{Ag} = \ \ 926 - 0{,}15\,(T - T_f)\ \text{dyne.cm}^{-1}.$$

Les résultats expérimentaux concernant les six alliages Ag-Cu étudiés sont présentés sur la figure 1. Il convient de remarquer une légère augmentation en valeur algébrique du coefficient de température $d\sigma/dT$ des alliages étudiés par rapport à ceux des deux corps purs limites. Ce résultat est conforme aux estimations fournies par les modèles statistiques liant

les grandeurs de surface aux propriétés thermodynamiques de la phase volumique ([4]).

Nous présentons sur la figure 2 l'isotherme de tension superficielle obtenue à 1100°C, comparativement aux résultats expérimentaux de Krause et coll. ([5]) obtenus par la méthode de pression maximale de bulle. Il convient de noter la très faible valeur obtenue par ces auteurs pour la tension superficielle du cuivre, ainsi que la valeur positive du coefficient de température proposée pour cet élément, résultats qui laissent présager

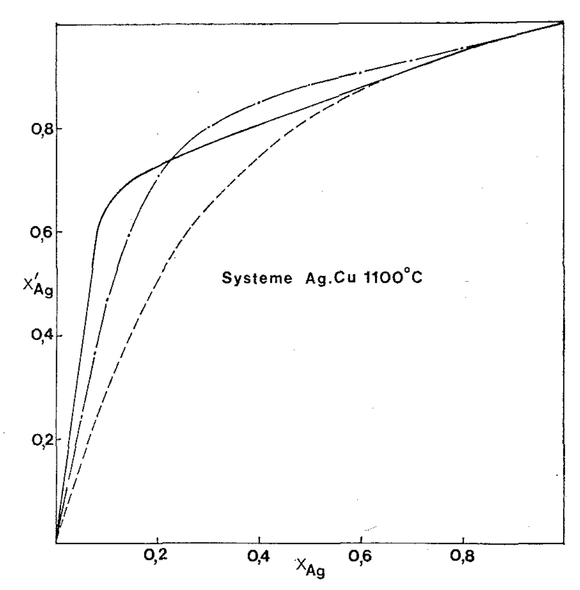


Fig. 3. — Fraction molaire superficielle en fonction de la composition volumique.
– – – solution idéale;
—·— modèle quasi chimique;
—— courbe déduite des adsorptions relatives.

une pollution du corps pur utilisé par un élément tensioactif. Nous avons fait également figurer les estimations de tensions superficielles déduites de l'application de différents modèles statistiques. Les résultats fournis par le modèle des solutions idéales et le modèle régulier ([6]) qui suppose une répartition complètement désordonnée des atomes ne rendent pas compte de nos valeurs expérimentales alors que le modèle quasi chimique ([7]) qui traduit la prise en compte d'un effet d'ordre conduit à un recoupement satisfaisant.

A partir de nos résultats expérimentaux de tensions superficielles et des valeurs des grandeurs thermodynamiques de l'alliage Ag-Cu proposées par Hultgren ([8]), nous avons calculé les « adsorptions relatives » Γ_{Ag-Cu}

de l'argent par rapport au cuivre. En effet, l'équation d'adsorption de Gibbs ([6]) s'écrit, compte tenu de la relation de Gibbs-Duhem :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} d\sigma &= -\left(\Gamma_{Ag} - \Gamma_{Cu}\frac{X_{Ag}}{X_{Cu}}\right)d\mu_{Ag},\\ d\sigma &= -\Gamma_{Ag-Cu}\,d\mu_{Ag},\end{aligned}\right.$$

où Γ_{Ag} et Γ_{Cu} représentent respectivement les adsorptions de l'argent et du cuivre, μ_{Ag} étant le potentiel chimique de l'argent.

La limitation de la phase superficielle à une monocouche d'atomes permet d'écrire l'adsorption relative sous la forme

$$(2)\qquad \Gamma_{Ag-Cu} = \frac{1}{\Omega}\left\{X'_{Ag} - X_{Ag} - \frac{X_{Ag}}{X_{Cu}}(X'_{Cu} - X_{Cu})\right\},$$

où X'_{Ag} et X'_{Cu} représentent les fractions molaires superficielles, X_{Ag} et X_{Cu} les mêmes fractions en volume et Ω l'encombrement molaire en surface.

Cette dernière relation permet, à partir des valeurs de Γ_{Ag-Cu} déterminées par la relation (1), d'atteindre la composition de la couche superficielle. L'isotherme obtenue, portée sur la figure 3, est comparée à celle déduite du modèle des solutions idéales et à celle correspondant au modèle quasi chimique. La courbe déduite des valeurs des adsorptions relatives fait apparaître un enrichissement de la surface en argent, élément qui est légèrement tensioactif par rapport au cuivre. Cet effet est également traduit par le modèle quasi chimique. La comparaison entre les deux courbes doit cependant tenir compte de la faible précision intervenant sur le premier type de détermination.

(*) Séance du 9 mai 1973.

([1]) P. Kozakevitch, S. Chatel, G. Urbain et M. Sage, *Rev. Métal.*, 52, 1955, p. 139.

([2]) J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard et P. Desré, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

([3]) J. C. Joud, N. Eustathopoulos et P. Desré, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 549.

([4]) J. C. Joud, *Thèse*, Grenoble, 1973.

([5]) W. Krause, F. Sauerwald et M. Michalke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 353.

([6]) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Édition Desoer, Liège, 1951.

([7]) J. C. Joud, J. C. Mathieu, P. Desré et E. Bonnier, *J. Chim. Phys.*, 3, 1971, p. 489 et 493; 1, 1972, p. 131.

([8]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelly, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, J. Willey and Sons, New-York, 1963.

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S.
(L. A. 29), *E. N. S. E. E. G., Domaine Universitaire,*
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Chromatographie en phase gazeuse. Nouvelle méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur (Backflushing) et un gradient longitudinal positif de température dont la vitesse de croissance est constante.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse est présentée. Elle est réalisée en couplant les deux méthodes connues que sont la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing) et la chromatographie avec un gradient longitudinal positif de température dont la vitesse de croissance est constante. Ainsi, durant le sens direct, l'élution a lieu de façon isotherme; durant le sens inverse, après le temps de « backflushing », un gradient longitudinal positif de température est réalisé et développé avec une vitesse constante. L'intérêt de cette méthode est de permettre la séparation des solutés élués non seulement lors du sens direct évidemment, mais aussi lors du sens inverse.

La chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur, appelée communément « chromatographie avec blackflushing » est un moyen de séparation et aussi une méthode d'analyse quantitative [(1), (2), (3)] aujourd'hui classique.

La chromatographie avec gradient longitudinal de température dont la vitesse de croissance est constante, est une méthode bien plus récente, puisqu'elle a été décrite en 1971 [(4), (5), (6)]. Le gradient longitudinal peut être positif ou négatif, et nous étions convenus de l'appeler négatif lorsque la température croît à l'entrée de la colonne et demeure constante à la sortie.

La méthode étudiée présentement est réalisée en couplant le système de l'inversion du sens du gaz vecteur et le système de programmation du gradient longitudinal négatif de température. Ainsi, durant le sens direct, la chromatographie est isotherme, et les solutés les plus volatils sont élués. Au temps d'inversion, t_{bf}, les solutés moins volatils sont situés à l'intérieur de la colonne selon la valeur de leur facteur de rétention. Dès que l'inversion du sens du gaz est réalisée, on programme le gradient longitudinal de température, selon la figure 1, et ce gradient est alors positif selon la convention établie. Les derniers solutés vont alors sortir de la colonne, et le soluté le moins volatil sera élué à une température plus élevée que celle à laquelle se trouvent les solutés moins volatils. On comprend ainsi intuitivement que le soluté le moins volatil ne pourra être rattrapé par un soluté plus volatil, et qu'ainsi une séparation pourra être réalisée entre les solutés élués avec l'inversion.

Description de l'appareillage et conditions opératoires :

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7, équipé d'une platine 3 vannes de 3 voies.

Colonne : acier inoxydable; longueur, 1,95 m; diamètre intérieur, 3 mm; diamètre extérieur, 4 mm.

Support : « chromosorb G », lavé aux acides, traité « HMDS », 80-100 mesh.

Solvant : « Silicone SE 32 » 2,5 %.

Gaz vecteur : hydrogène; débit : 47 cm³/mn.

Pression, entrée colonne : 2,24 atm; sortie colonne : 1,6 atm.

Température : colonne, 60°C; injecteur et détecteur, 160°C.

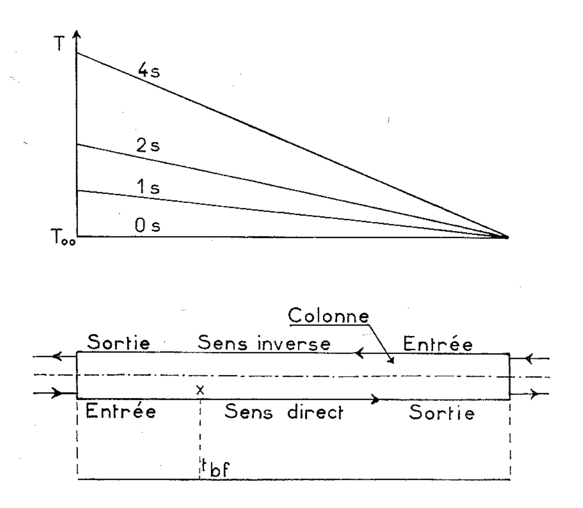


Fig. 1. — Schéma de la colonne et du principe de la méthode.
Sens direct : isotherme;
sens inverse : programmation du gradient longitudinal de température.

Solutés : alcanes normaux; hexane, heptane, octane, décane « Fluka »; pureté : 99,5 %; quantité injectée : 1 μl.

Le gradient longitudinal de température a été réalisé à l'aide d'un fil chauffant « Rhodorsil (R) » de 110 Ω et de 440 cm de longueur, enroulé autour de la colonne de telle sorte que le nombre de spires par unité de longueur de colonne varie le long de celle-ci selon une progression arithmétique. A l'entrée de la colonne, considérée ainsi durant le sens direct, nous avons choisi une longueur de 3,5 cm de fil chauffant par centimètre de colonne, et la raison de la progression est négative, et égale à 0,012 cm de fil chauffant par centimètre de colonne. Le problème posé par la réalisation de l'élévation du gradient de température de façon linéaire avec le temps a pu êgre résolu en alimentant la résistance avec une tension dont la valeur croît avec le temps selon une loi déterminée de façon expérimentale.

Résultats expérimentaux. — Les valeurs des temps de rétention des solutés élués sont réunis dans le tableau. Sur la première ligne, apparaissent les temps de rétention des quatre alcanes normaux élués en chromatographie isotherme à 60°C, et avec le seul sens direct du gaz vecteur.

Tableau

Valeurs des temps de rétention des solutés (en secondes)

	Air	C_6	C_7	t_p	t_{bf}	C_8	C_{10}
1. Isotherme 60°C.....	18,6	43,6	78,2	–	–	161	764
2. » »	18,7	43,2	78,1	–	105	185	161
3. Notre méthode......	18,7	43,7	78,1	75	105	148	134
4. » »	19	44	79	90	120	175	151
5. » »	19	43,4	78	90	120	173	150

Dans la seconde ligne, sont présentées les valeurs des temps de rétention des mêmes alcanes normaux élués avec la chromatographie isotherme et avec inversion du sens du gaz au temps t_f égal à 105 s.

Nous avons réuni dans la troisième ligne les valeurs des temps de rétention des solutés élués avec notre méthode. La programmation du

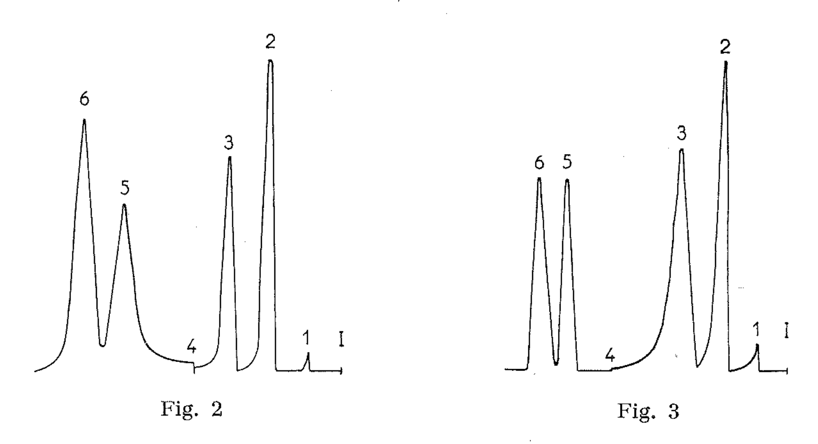


Fig. 2. — Chromatogramme réalisé en isotherme avec l'inversion du gaz vecteur. I : injection; 1 : air; 2 : hexane; 3 : heptane; 4 : inversion; 5 : décane; 6 : octane.

Fig. 3. — Chromatogramme réalisé avec notre méthode. I : injection (mêmes solutés que figure 2).

gradient longitudinal de température est mise en marche au temps t_p, soit 75 s après l'injection. L'inversion est réalisée au temps t_{bf} égal à 105 s.

Sur la quatrième et la cinquième ligne, nous présentons les temps de rétention des solutés élués avec notre méthode, et les valeurs de t_p et t_{bf} respectivement égales à 90 et 120 s.

L'examen des valeurs de ce tableau nous permet de formuler plusieurs conclusions. En premier lieu, les temps de rétention des solutés élués avec notre méthode sont plus courts que les temps correspondants obtenus avec la méthode classique avec inversion (lignes 2 et 3).

Ensuite, la reproductibilité des valeurs des temps de rétention des solutés ayant subi l'inversion et le gradient longitudinal de température est sensiblement la même que celle que l'on obtient pour les temps de rétention des solutés élués de façon isotherme avec le sens direct (lignes 4 et 5).

Enfin, nous avons reproduit les chromatogrammes correspondant aux conditions opératoires décrites dans la deuxième ligne (*fig.* 2) et dans la quatrième ligne (*fig.* 3). Nous constatons ainsi, en comparant ces deux chromatogrammes que les pics correspondant à l'octane et au décane sont plus effilés et mieux séparés avec notre méthode qu'avec l'inversion classique. Ce résultat est attrayant et cette méthode peut ainsi être employée pour séparer les solutés non seulement durant le sens direct du gaz vecteur, mais aussi durant le sens inverse.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) R. Villalobos, R. O. Brace et T. Johns, *Gas Chromatography* (*Second International Symposium*, juin 1959, Noebels, Wall and Brenner, Academic Press Inc. Publ.).
(2) J. M. Vergnaud, E. Degeorges et J. Normand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1904.
(3) J. M. Vergnaud, *J. of Chromatog.*, 19, 1965, p. 495.
(4) M. Coudert et J. M. Vergnaud, *J. of Chromatog.*, 54, 1971, p. 1.
(5) M. Coudert et J. M. Vergnaud, *Chimie analytique*, 53 (3), 1971, p. 165.
(6) M. Fatscher et J. M. Vergnaud, *Analysis*, 1 (3), 1972, p. 231.

U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Boucles de dislocations situées dans les plans* { 013 } *dans des alliages cuivre-or à* 2 at. % *d'or*. Note (*) de

MM. **Philippe Le Blanc**, **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un alliage cuivre-or (2 at. % d'or) a été trempé et recuit à 148°C dans de l'huile de silicone pendant 30 mn. Une analyse par microscopie électronique montre l'existence des boucles lacunaires dans des plans { 013 } dans ces alliages. Nous n'avons pas rencontré de boucles analogues à celles décrites par M. J. Makin et B. Hudson et situées dans des plans { 012 }.

Les boucles lacunaires parfaites en forme de losange que l'on rencontre le plus fréquemment dans les métaux et alliages C. F. C. se situent dans des plans { 110 } [1]. De plus, en 1962 et 1963, Makin et Hudson ont décrit dans des alliages d'aluminium-magnésium (1 % Mg) des boucles de dislocations parfaites situées dans des plans { 012 } de côtés parallèles à des directions ⟨ 123 ⟩ [[2], [3]]. Plus récemment un autre type de boucle en forme de losange située dans des plans { 013 } et dont les côtés sont parallèles à ⟨ 123 ⟩ a été mis en évidence dans $AuCu_3$ (1972) [4]. Les expériences décrites ci-après montrent que les boucles { 013 } ne sont pas spécifiques à l'alliage $AuCu_3$.

Nous avons étudié un alliage à base de cuivre (« Johnson-Matthey » JM 31) auquel on a ajouté 2 at. % d'or (« Comptoir Lyon-Alemand »). Cet alliage laminé en feuilles minces d'épaisseur 0,08 mm a été trempé dans de l'eau à 20°C après avoir été chauffé à une température voisine du point de fusion sous faible pression d'argon purifié. Après immersion dans de l'azote liquide pendant 5 mn les feuilles ont été recuites à 148°C pendant 30 mn dans de l'huile de silicone.

Les micrographies 1 et 2 montrent une boucle parfaite en forme de losange située dans le plan $(1\bar{3}0)$ son vecteur de Burgers, qui a été déterminé sans ambiguïté, est $a/2$ [011]. Les quatre côtés de la boucle ont des directions ⟨ 123 ⟩. Cependant on peut remarquer que deux des côtés de direction $[31\bar{2}]$ sont rectilignes et glissiles. Les deux autres de direction [312] qui ont une forme arquée ne peuvent glisser. De telles boucles sont assez fréquemment rencontrées dans cet alliage. Elles sont de taille relativement importante par rapport aux boucles coins { 011 } que l'on y trouve conjointement.

Nous avons vérifié que le vecteur de Burgers $a/2$ [011] n'était pas le seul possible pour la boucle située dans le plan $(1\bar{3}0)$: on peut aussi trouver le vecteur $a/2$ $[01\bar{1}]$. Dans ce dernier cas les côtés glissiles sont inversés par

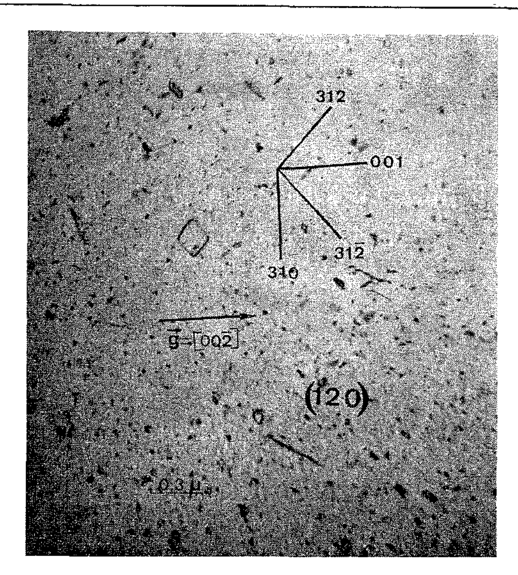


Fig. 1. — Alliage Cu-Au (1 at. Au) trempé puis recuit 30 mn à 148°C. Les directions indiquées sont représentées par leurs projections sur la plan de la micrographie.

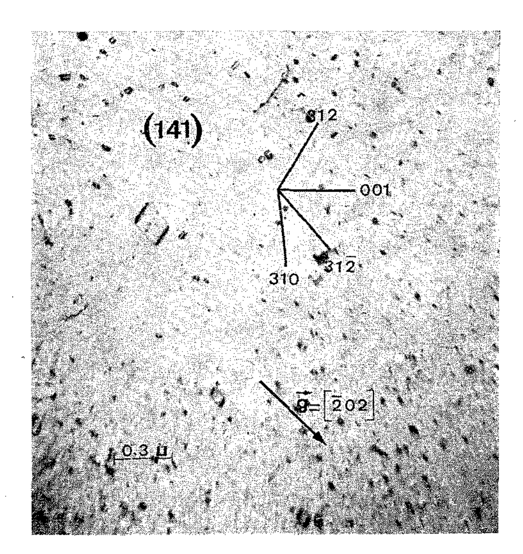


Fig. 2. — Même plage que la figure 1 après une rotation de 19°.

rapport à ceux de la boucle que nous venons de décrire. Ainsi dans tous les cas les boucles { 013 } se présentent avec deux côtés rectilignes glissiles. L'angle de la normale au plan des boucles { 013 } avec leur vecteur de Burgers est dans tous les cas 47°54′.

La taille des boucles { 013 } que nous avons rencontrées a généralement été suffisante pour que nous puissions déterminer avec précision les directions des côtés grâce à plusieurs projections obtenues après de fortes

rotations de la platine goniométrique du microscope. Pour plus de sécurité nous avons aussi recherché les directions des diagonales qui sont [310] et [001].

Dans les alliages or-cuivre nous n'avons jamais rencontré de boucles situées dans un plan { 012 }. Notons qu'il existe une boucle du type de celles décrites par Makin et Hudson voisine d'une boucle { $1\bar{3}0$ } : il s'agit de la boucle (021), cette dernière a en effet pour vecteur de Burgers $a/2$ [011].

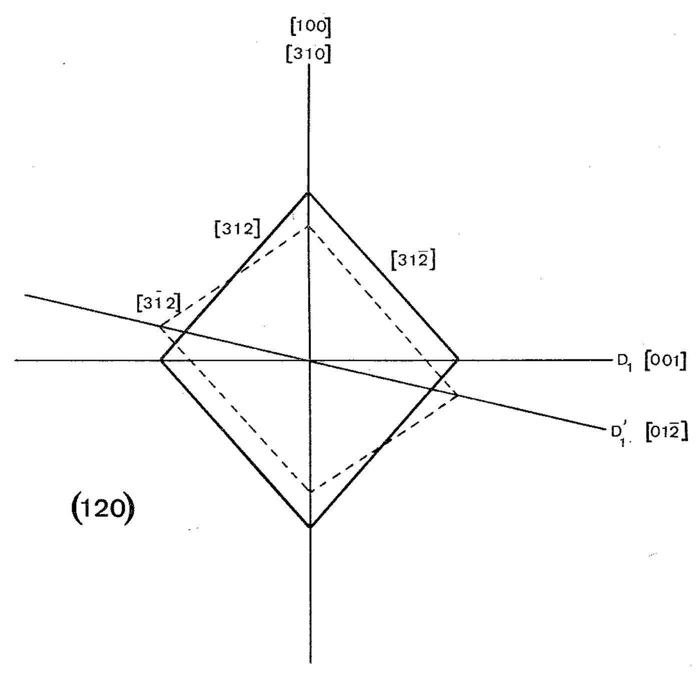


Fig. 3. — Comparaison des projections des boucles ($1\bar{3}0$) et (021) sur le plan (120) (la boucle ($1\bar{3}0$) est en traits pleins).

En outre les deux des côtés glissiles de la boucle ($1\bar{3}0$) de direction [$31\bar{2}$], sont les mêmes pour la boucle (021). Les projections des deux boucles sur le plan (120) sont montrées sur la figure 3. On peut voir que l'écart entre les projections des diagonales D_1 et D'_1 est faible et vaut 12°50'. Les projections des deux autres diagonales sont confondues, l'écart entre ces projections est cependant suffisamment important ici pour pouvoir trancher sans ambiguïté sur cette seule projection en faveur de la boucle ($1\bar{3}0$). On a constaté la même chose sur le plan de projection (141).

Remarquons à ce sujet que nos mesures nous ont conduits à choisir la boucle (130) plutôt que la boucle (012) alors que Makin et Hudson ayant eu, eux aussi, à choisir entre la boucle ($1\bar{3}0$) et une boucle (021), ont opté pour cette dernière; on peut voir sur la figure 3 qu'il est très difficile de trancher dès que la boucle est de petite taille.

En ce qui concerne la formation des boucles { 013 }, il n'est plus question de les obtenir par une double rotation conservative à partir d'une boucle parfaite en forme de losange située dans les plans { 111 } comme c'est le cas pour les boucles { 012 }. D'autre part, un calcul d'énergie tel celui de Bullough et Foreman (5) pour les boucles { 012 } semble ici difficilement acceptable puisque tous les côtés des boucles { 013 } ne sont pas glissiles.

Il n'en demeure pas moins que les boucles { 013 } sont assez souvent rencontrées dans le système or-cuivre. Il n'est pas impossible que l'on puisse les découvrir dans d'autres systèmes cubiques à faces centrées parmi les autres types de boucles parfaites.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) D. KULLMAN-WILSDORF et H. G. F. WILSDORF, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 516.
(2) M. J. MAKIN et B. HUDSON, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 447.
(3) B. HUDSON et M. J. MAKIN, *Phil. Mag.*, 11, 1965, p. 423.
(4) M. CONDAT et M. FAYARD, *Acta. Met.*, 20, 1972, p. 115.
(5) R. BULLOUGH et A. J. E. FOREMAN, *Phil. Mag.*, 9, 1954, p. 351.

Laboratoire de Métallurgie structurale
des Alliages ordonnés,
associé au C. N. R. S.,
E. R. A. 221,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène en présence de quelques métaux.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir de Al, Mg, Al_3Mg_2, Fe, Cu, Zn, Nb ou Ta, les substances formées sont de nature variable. Dans le cas de l'alliage industriel Al_3Mg_2, on obtient des composés toxiques.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène sous vide ou en présence d'oxygène donne naissance à un dégagement gazeux très important et complexe à partir, respectivement, de 495 ou 460°C, le phénomène étant pratiquement terminé à 600°C.

En raison de l'emploi de ce polymère connu sous le nom commercial de « Téflon » comme revêtement d'instruments métalliques, il nous a paru intéressant de connaître la nature des composés volatils qui peuvent prendre naissance par élévation de température de certaines associations métal-polymère.

Cette étude a été effectuée à partir de métaux en poudre fine préalablement dégazés par chauffage sous vide à des températures variables selon la nature de l'élément et au maximum à 600°C.

Les expériences ont été faites en tubes de verre borosilicatés scellés sous vide, contenant 0,20 g de polytétrafluoréthylène et une quantité de métal en excès correspondant à quatre fois la masse nécessaire pour obtenir théoriquement les fluorures correspondant à la valence supérieure de chacun d'eux. Les températures choisies ont été de 550 et 600°C. Des essais préliminaires ont révélé qu'à une température supérieure à 600°C, la phase gazeuse disparaît presque totalement, sauf lorsqu'une réaction secondaire entraîne la formation de tétrafluorosilane à partir des fluorures métalliques formés et la paroi silicatée des tubes.

Les métaux examinés sont les suivants : aluminium, magnésium, un alliage aluminium-magnésium (Al_3Mg_2), fer, cuivre, zinc, niobium et tantale et ce sont les résultats obtenus à 600°C qui ont été pris en considération en faisant abstraction des dérivés siliciés qui peuvent prendre naissance à cette température ou même en dessous.

Volume de gaz a 600°C. — Le volume des gaz dégagés par le polytétrafluoréthylène à 600°C sous vide a été déterminé préalablement [1], soit 234 ml/g.

Après avoir maintenu les tubes scellés dans un four à 600°C pendant 10 mn, les volumes de gaz résiduels ont été mesurés et calculés par rapport à 1 g de polymère : V_R. On peut donc établir une comparaison avec le volume V_I des gaz dégagés par le polytétrafluoréthylène seul à la même température, soit 234 ml/g [1]. Un ordre de grandeur de la réaction avec

le métal mis en œuvre peut ainsi être établi en considérant le rapport $(V_I - V_R)/V_I$.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau I et font ressortir la haute réactivité du magnésium et de l'alliage Al_3Mg_2 à l'égard des composés issus de la décomposition du polymère, puisque la phase gazeuse tend alors à disparaître presque entièrement.

TABLEAU I

Métal	V_R (ml/g)	$V_I - V_R$	$(V_I - V_R)/V_I$
Aluminium	111,0	123,0	52,5
Magnésium	4,5	229,5	98,1
Al_3Mg_2	3,0	231,0	98,7
Fer	36,5	197,5	84,4
Cuivre	25,5	208,5	89,1
Zinc	45,0	189,0	80,8
Niobium	61,0	173,0	73,9
Tantale	84,5	149,5	63,9

Les produits solides résultant de ces réactions sont évidemment constitués en majeure partie par les métaux en excès, ainsi que des fluorures correspondants. Mais on observe que l'attaque de ces résidus par les acides dilués abandonne un produit noir très riche en carbone.

Les gaz résiduels ont été analysés par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse en opération à partir des gaz totaux dont les composants siliciés avaient été éliminés par hydrolyse (notamment le tétrafluorosilane et l'hexafluorodisiloxane). La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée en utilisant une colonne garnie de « cellosorb » imprégnée de « Rhodorsil », maintenue à la température de + 22°C sous hydrogène comme gaz vecteur.

TABLEAU II

	Al	Mg	Al_3Mg_2	Fe	Cu	Zn	Nb	Ta
Tétrafluoréthylène	55	38	12	23	78	–	–	5
Hexafluoropropène	–	–	–	14	6	50	–	77
Octafluorobutène-1	–	–	32	–	–	–	–	–
Octafluoro-iso-butène	–	–	33	–	–	–	–	10
Octafluoropentyne	–	–	–	–	–	6	–	8
Octafluorocyclobutane	45	62	–	58	14	5	62	–
Décafluorocyclopentane	–	–	22	3	2	13	37	–
Hexafluorocyclobutène	–	–	–	2	–	26	–	–
Dodécafluorocyclohexane	–	–	1	–	–	–	1	–

Les résultats obtenus par l'association de ces deux méthodes analytiques sont réunis dans le tableau II qui a pu être établi en tenant compte des spectres de masse de référence qui sont donnés dans la littérature [(2) à (9)] et de la surface des pics obtenus par la chromatographie.

L'examen de ce tableau montre que la composition des gaz dégagés est très variable selon la nature du métal. Cela est encore vrai si l'on compare d'une part l'aluminium et le magnésium et, d'autre part, l'alliage de ces deux métaux correspondant sensiblement à Al_3Mg_2.

De plus, le tétrafluoréthylène et l'octafluorocyclobutane sont le plus souvent formés, ce qui pouvait être attendu puisque les premières recherches avaient montré leur prépondérance par rapport aux autres composés entre 495 et 600°C ([1]). Cependant l'absence d'octafluorocyclobutane différencie nettement la réaction du tantale de celle du niobium, tout comme les réactions respectives de Al_3Mg_2 et de l'aluminium ou du magnésium.

Nous remarquons encore que par l'action de certains métaux, il se forme des dérivés qui n'ont pas pu être identifiés à partir du polytétrafluoréthylène seul, tout particulièrement des composés cycliques : le décafluorocyclopentane, l'hexafluorocyclobutène et le dodécafluorocyclohexane.

Enfin, on constate une teneur élevée en alcènes fluorés à partir de l'alliage d'aluminium et de magnésium, et il nous semble utile de rappeler que ces composés ne sont pas dénués de toxicité [([10]), ([11])], notamment l'octofluoroisobutène [([12]), ([13])].

(*) Séance du 14 mai 1973.

([1]) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1639.
([2]) M = 100, Spectre A. P. I. n° 361 (Tétrafluoréthylène).
([3]) M = 138, Spectre A. P. I. n° 444 (Tétrafluorométhane).
([4]) M = 150, Spectre A. P. I. n° 728 (Hexafluoropropène).
([5]) M = 162, Spectres A. P. I. n° 730 (Hexafluorobutadiène), A. P. I. n° 731 (Hexafluorobutyne) et A. P. I. n° 732 (Hexafluorocyclobutène).
([6]) M = 200, Spectres A. P. I. n° 362 (Octafluorocyclobutane), A. P. I. n° 733 (Octafluorobutène-1) et A. P. I. n° 734 (Octafluoro-iso-butène).
([7]) M = 212, Spectre A. S. T. n° 155 (Octafluoropentyne-2).
([8]) M = 250, Spectre A. P. I. n° 199 (Décafluorocyclopentane).
([9]) M = 300, Spectre A. P. I. n° 201 (Dodécafluorocyclohexane).
([10]) J. H. SIMONS, *Fluorine Chemistry Reviews*, 3, 1963, Academic Press, Londres.
([11]) P. TARRANT, *Fluorine Chemistry Reviews*, 3, 1969, Academic Press, Londres.
([12]) T. J. BRICE, J. D. LA ZERTE, L. J. HALS et W. H. PEARLSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2698.
([13]) S. L. DANISHEVSKI et M. M. KOGANOV, *Gigiena Truda i Prof. Zabolevaniya*, 5-3, 1961, p. 3.

Équipe de Recherche n° 42,
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris-Cedex 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du naphto-[2.3-b] furanne et de son analogue sélénié le naphto-[2.3-b] sélénophène.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Gilbert Kirsch** et **Patrick Legendre**, transmise par M. Georges Champetier.

A partir de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3 les auteurs ont effectué au moyen d'une méthode généralisable une synthèse commode du naphto-[2.3-*b*] furanne, de ses dérivés alcoylés en 2 : méthyle, éthyle et *n*-butyle, et de ses dérivés dialcoylés en 2.3 : diméthyl-2.3 et éthyl-2 méthyl-3. A l'aide d'une technique comparable ils ont synthétisé le naphto-[2.3-*b*] sélénophène, son dérivé méthylé en 2 ainsi que son dérivé diméthylé en 2.3.

Plusieurs substances naturelles extraites des plantes de la famille des *Compositæ* possèdent soit le squelette naphto-[2.3-*b*] furannique notamment la maturinone [1], soit le squelette hydronaphto-[2.3-*b*] furannique comme la furanoligularénone [2] et l'atractylon [3].

D'autre part, le comportement du noyau naphto-[2.3-*b*] furannique vis-à-vis des réactifs électrophiles étant encore inconnu, il était intéressant d'élaborer une technique de préparation de quantités importantes de cet hétérocycle et de ses dérivés, les méthodes utilisées à ce jour [[4], [5]] ne permettent d'accéder que difficilement aux composés de cette classe.

A partir de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3 (I) (R = OH) nous accédons facilement aux acides carboxy-3 naphtoxy-2 alcanoïques substitués ou non en α [6] (I) $\left(R = OCH(R_2)-COOH\right)$. La carbocyclisation de ces composés se fait ($AcOH-Ac_2O-NaOAc$) avec environ 80 % de rendement pour donner les acétates énoliques (IX), (X), (XI) et (XII) dont l'hydrolyse acide conduit aux dihydro-2.3 oxo-3 naphto-[2.3-*b*] furannes (III) à (VI). Par réduction au moyen de $NaBH_4$ en milieu alcoolique et déshydratation acidocatalysée des composés dihydro-2.3 hydroxy-3 ainsi obtenus nous accédons au naphto-[2.3-*b*] furanne (XIII) et à ses dérivés alcoylés en 2 : méthylé (XIV), éthylé (XV) et *n*-butylé (XVI) avec un rendement global d'environ 28 %. L'action du bromure de méthylmagnésium sur la furannone (IV) conduit au dérivé diméthylé en -2.3 (XVII) et sur la furannone (V) au dérivé éthylé en -2 et méthylé en -3.

Dans la série séléniée analogue et par une technique appliquée avec succès en série benzénique [7] nous accédons, à partir de l'acide amino-2 naphtoïque-3 (II) $R = NH_2$, aux acides séléniés de formule générale (I) $\left(R = Se-CH(R_2)-COOH,\ R_2 = \text{H ou méthyle}\right)$. La même suite de réaction conduit aux acétates énoliques (XIX) et (XX) hydrolysés en les dihydro-2.3 oxo-3 naphto-[2.3-*b*] sélénophènes (VII) et (VIII), réduits en composés

dihydro-2.3 hydroxy-3 correspondants et dont la déshydratation donne le nouvel hétérocycle sélénié (XXI) : naphto-[3.2-*b*] sélénophène et son dérivé méthylé en 2 (XXII). La réaction du bromure de méthylmagnésium sur l'oxo composé (VIII) conduit au diméthyl-2.3 naphto-[2.3-*b*] sélénophène (XXIII).

(I) R = OH
(II) R = NH_2

(III) X = O, R_2 = H
(IV) X = O, R_2 = CH_3
(V) X = O, R_2 = C_2H_5
(VI) X = O, R_2 = nC_4H_9
(VII) X = Se, R_2 = H
(VIII) X = Se, R_2 = CH_3

(IX) X = O, R_2 = H, R_3 = $OCOCH_3$
(X) X = O, R_2 = CH_3, R_3 = $OCOCH_3$
(XI) X = O, R_2 = C_2H_5, R_3 = $OCOCH_3$
(XII) X = O, R_2 = nC_4H_9, R_3 = $OCOCH_3$
(XIII) X = O, R_2 = R_3 = H
(XIV) X = O, R_2 = CH_3, R_3 = H
(XV) X = O, R_2 = C_2H_5, R_3 = H
(XVI) X = O, R_2 = nC_4H_9, R_3 = H
(XVII) X = O, R_2 = R_3 = CH_3
(XVIII) X = O, R_2 = C_2H_5, R_3 = CH_3
(XIX) X = Se, R_2 = H, R_3 = $OCOCH_3$
(XX) X = Se, R_2 = CH_3, R_3 = $OCOCH_3$
(XXI) X = Se, R_2 = R_3 = H
(XXII) X = Se, R_2 = CH_3, R_3 = H
(XXIII) X = Se, R_2 = R_3 = CH_3

DESCRIPTION DES COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS :

(III) $C_{12}H_8O_2$, paillettes brunes (alcool), F 147° [F 148° ([8])].
(IV) $C_{13}H_{10}O_2$, paillettes jaune foncé (alcool), F 119°.
(V) $C_{14}H_{12}O_2$, paillettes jaunes (alcool), F 211°.
(VI) $C_{16}H_{16}O_2$, huile jaune, n_D^{20} 1,6196.
(VII) $C_{12}H_8OSe$, paillettes jaune verdâtre (alcool), F 144°.
(VIII) $C_{13}H_{10}OSe$, paillettes jaune très pâle (alcool), F 84°.
(IX) $C_{14}H_{10}O_3$, paillettes jaune pâle (alcool), F 79°,5 [F 78° ([8])].
(X) $C_{15}H_{12}O_3$, aiguilles beiges (alcool), F 135°.
(XI) $C_{16}H_{14}O_3$, aiguilles incolores (alcool), F 65°.
(XII) $C_{18}H_{18}O_3$, paillettes incolores (alcool), F 59°.

(XIII) $C_{12}H_8O$, paillettes incolores (alcool), F 121° [F 120° ([5])], picrate $C_{18}H_{11}O_8N_3$; paillettes rouges (alcool absolu), F 134° [F 134° ([5])]; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone (TNF), paillettes rouge orangé (alcool absolu), F 150°; les picrates et TNF de tous les hétérocycles sont également purifiés dans l'alcool absolu.

(XVI) $C_{13}H_{10}O$, paillettes incolores (alcool), F 74°; picrate $C_{19}H_{13}O_8N_3$, cristaux rouge sang, F 98°, TNF $C_{26}H_{15}O_8N_3$, paillettes rouge foncé, F 155°.

(XV) $C_{14}H_{12}O$, aiguilles incolores (alcool), F 98°; picrate $C_{20}H_{15}O_8N_3$, aiguilles rouges, F 102°; TNF, $C_{27}H_{17}O_8N_3$, paillettes grenat, F 132°,5.

(XVI) $C_{16}H_{16}O$, aiguilles incolores (alcool), F 70°; picrate $C_{22}H_{19}O_8N_3$, paillettes rouges, F 92°; TNF, $C_{29}H_{21}O_8N_3$, paillettes rouges, F 127°.

(XVII) $C_{14}H_{12}O$, paillettes incolores (alcool), F 75° [F 71° ([9])] à partir du diméthyl-2.3 benzo-[*b*] furanne); picrate $C_{20}H_{15}O_8N_3$, aiguilles rouges, F 122°,5; TNF, $C_{27}H_{17}O_8N_3$, aiguilles rouges, F 176°.

(XVIII) $C_{14}H_{14}O$, huile jaune, n_D^{20} 1,6398; picrate $C_{21}H_{17}O_8N_3$, paillettes rouges, F 93°; TNF, $C_{28}H_{19}O_8N_3$, paillettes grenat, F 127°.

(XIX) $C_{14}H_{10}O_2Se$, paillettes jaune citron (alcool), F 103°.

(XX) $C_{15}H_{12}O_2Se$, paillettes jaunes (alcool méthylique), F 120°.

(XXI) $C_{12}H_8Se$, paillettes incolores (alcool), F 198°; picrate $C_{18}H_{11}O_7SeN$, paillettes grenat, F 145°,5; TNF, $C_{25}H_{13}O_7SeN_3$, paillettes grenat, F 186°,5.

(XXII) $C_{13}H_{10}Se$, paillettes beiges (alcool), F 200°; TNF, $C_{26}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes grenat, F 174°.

(XXIII) $C_{14}H_{12}Se$, paillettes incolores (alcool), F 115°; picrate $C_{20}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes rouge sang, F 142°; TNF, $C_{27}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes rouges brique, F 203°.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) R. M. Ruiz, J. Correa et L. A. Maldonado, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3612.
(2) F. Patel, G. Ourisson, Y. Tanahashi, M. Noda et T. Takahashi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1047.
(3) H. Minato et Nagasaki, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 1866.
(4) R. Stoermer, *Liebig's Annalen*, 312, 1900, p. 237.
(5) P. Emmott et R. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3144.
(6) P. Legendre, *D. E. S.* (en cours).
(7) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75, 1966, p. 157.
(8) P. Emmott et R. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4629.
(9) R. Royer, E. Bisagni, M. Hubert-Habart, L. René et J.-P. Marquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1794.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions de cuprates aux systèmes alléniques activés.* Note (*) de MM. **Karim Koosha**, **Jacques Berlan** et Mlle **Marie-Louise Capmau**, présentée par M. Henri Normant.

Le lithium-diméthyl-cuivre s'additionne sur la double liaison 1-2 des sulfones et sulfoxydes alléniques (I) pour conduire aux dérivés allyliques correspondants (II). Le groupe le moins anionique des cuprates mixtes (V) est transféré de préférence. L'intermédiaire réactionnel de caractère anionique se condense *in situ* sur l'iodure de méthyle et la chalcone.

Dans une Note précédente ([1]) l'action du lithium-diméthyl-cuivre sur les oxydes de phosphine diphénylés alléniques a été décrite. L'addition de cet organométallique non métallant sur la double liaison activée 1-2 du système allénique conduit à des composés allyliques phosphorylés.

Ce type de réaction a été étendu aux sulfones et sulfoxydes alléniques facilement accessibles à partir des sulfures ([2]) ou des alcools propargyliques ([3]).

Le tableau I résume les principaux résultats obtenus.

TABLEAU I

$$\underset{\text{I}}{(R)(R_1)C=C=C(X)(R_2)} \xrightarrow[\text{NH}_4\text{Cl aq.}]{(CH_3)_2CuLi} \underset{\text{II}}{(R)(R_1)C=C(CH_3)-CH(X)(R_2)}$$

R	R_1	R_2	X	F°C (a)	Rdt
H	H	H	$SO_2-C_6H_4-OCH_3$	55	89
H	H	H	$SO_2-C_6H_4-CH_3$	71	72
H	H	H	$SO_2-C_6H_4-Cl$	–	70
CH_3	H	H	$SO_2-C_6H_4-CH_3$	85-95 (b)	68
H	H	H	$SO-C_6H_4-CH_3$	liq.	60
H	H	CH_3	$SO-C_6H_4-CH_3$	liq. (c)	58
CH_3	H	H	$SO-C_6H_4-CH_3$	liq. (b)	69
terbut.	H	H	$SO-C_6H_4-CH_3$	≃50 (b)	5
CH_3	H	CH_3	$SO-C_6H_4-CH_3$	liq. (d)	70

([a]) Produits purifiés par chromatographie préparative sur silice et identification par résonance magnétique nucléaire.

([b]) Mélange d'isomères *cis-trans*.

([c]) Mélange de diastéréoisomères (rapport ≃ 1,5).

([d]) Mélange d'isomères *cis-trans* et de diastéréoisomères. L'oxydation en sulfone permet d'apprécier le rapport des isomères géométriques dus à la double liaison. Par déduction, le rapport des diastéréoisomères est estimé voisin de 1,5 pour l'isomère géométrique le plus abondant.

Les composés alléniques en solution dans le tétrahydrofuranne sont additionnés à la quantité stœchiométrique (1 mole pour 1 mole) de lithium-diméthyl-cuivre en solution dans l'éther anhydre; la réaction s'effectue sous argon, à — 25°C; elle est terminée après un quart d'heure. Le mélange est traité par une solution saturée de chlorure d'ammonium et le produit extrait plusieurs fois à l'éther.

Dans le cas des additions aux sulfones et sulfoxydes alléniques, il est difficile de prouver que la réaction est sous contrôle cinétique, les produits cinétiques étant dans les cas étudiés, aussi, thermodynamiquement les plus stables (4).

L'organométallique intermédiaire formé dans ces additions réagit avec la chalcone pour donner une addition 1-4 (III) : ($X = SO_2-C_6H_4-OCH_3$, $SO_2-C_6H_4-CH_3$) ou une addition 1-2 ($X = SO-C_6H_4-CH_3$). La structure des produits de cette dernière réaction est actuellement en cours d'étude.

$C_6H_5-CH(CHX-CH=CH-CH_3)-CH_2-CO-C_6H_5$

III

Dans les deux cas, les mêmes produits peuvent être obtenus avec les anions lithiens préparés par métallation (BuLi, THF, — 65°) des composés allyliques correspondants.

Les méthylations *in situ* sont aisées en présence de THF. Dans le cas des sulfoxydes un mélange identique de diastéréoisomères (IV) est obtenu soit *in situ* soit par méthylation de l'anion lithien.

$(R)(R_1)C=C(CH_3)-C(R_2)(CH_3)-SO-C_6H_4-CH_3$ $R = R_1 = R_2 = H$

IV

Ces observations montrent que l'intermédiaire organométallique possède un caractère carbanionique marqué. Toutefois les réactions *in situ* d'un certain nombre de dérivés halogénés « réactifs » (halogénures d'allyle et propargyle, chlorure d'acide) sont demeurées infructueuses, tant avec les composés phosphorés que soufrés.

En raison de l'intérêt pratique que présentent les réactions *in situ* nous avons cherché à modifier les propriétés de l'organométallique intermédiaire en le synthétisant à partir de cuprates (V) porteurs de groupes différents.

Le tableau II résume les résultats de ces additions.

TABLEAU II

$$\underset{\text{V}}{H_2C=C=CH{-}X} + [R\,Cu\,R']M \longrightarrow \underset{\text{A}}{H_2C=C(R){-}CH_2X} + \underset{\text{B}}{H_2C=C(R'){-}CH_2X}$$

R	R′	X	M	A%	B%	Rdt(a)
CH_3	$C{\equiv}C{-}C_6H_5$	$SO_2{-}C_6H_4{-}OCH_3$	Li	85	0	85
CH_3	CN	$SO_2{-}C_6H_4{-}OCH_3$	Li	70	0	70
$C{\equiv}C{-}C_6H_5$	$C{\equiv}C{-}C_6H_5$	$SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	Li	0	0	0(b)
CH_3	$C{\equiv}C{-}C_6H_5$	$P(O)(C_6H_5)_2$	Li	100	0	45
CH_3	C_6H_5	$P(O)(C_6H_5)_2$	Li	90	10	90
CH_3	nC_4H_9	$P(O)(C_6H_5)_2$	Li	15	85	80
CH_3	CH_3	$SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	MgX	A ≡ B		50
$HC(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	$SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	MgX	A ≡ B		60
CH_3	I	$SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	Li	100	0	68

Les conditions sont les mêmes que celles indiquées pour les réactions du tableau I.
([a]) Rendement global A + B.
([b]) L'allénique est retrouvé inchangé.

Pour ce type de réaction il est à remarquer que le groupe le moins anionique s'additionne de préférence [([5]), ([6])]. Le cuprate comportant le groupe CN se révèle particulièrement intéressant, il permet de travailler en milieu homogène avec une économie de lithien : les condensations *in situ* paraissent de plus facilitées lorsque ce cuprate est utilisé, la présence de tétrahydrofuranne n'est pas nécessaire, en particulier pour la méthylation.

Les sulfones et sulfoxydes allyliques ont déjà trouvé des applications en synthèse ([7]). Les possibilités variées offertes par les réactions présentées dans cette Note sont en cours de développement.

(*) Séance du 2 mai 1973.
([1]) J. BERLAN, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 293.
([2]) G. POURCELOT et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 24.
([3]) J. BRAVERMAN et H. MECHOULAM, *Israel J. Chem.*, 5, 1967, p. 71.

(4) Les sulfones de structure $(CH_3)_2C{=}CH{-}SO_2Ar$ conduisent par traitement avec la quantité stœchiométrique de BuLi dans le THF aux sulfones allyliques

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}SO_2Ar.$$

(5) J. P. Gorlier, L. Hamon, J. Levisalles et J. Wagnon, *Chem. Comm.*, 1973, p. 88.
(6) E. J. Corey et David J. Beames, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7210.
(7) M. Julia et D. Arnould, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 743-746.

Laboratoire de Recherches
de Chimie organique
de l'E. N. S. C. P.,
E. R. A. du C. N. R. S. n° 390,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75005 *Paris*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés allyliques de l'étain. Isomérisation par les solvants donneurs d'électrons.* Note (*) de M[me] **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des solvants donneurs d'électrons en excès, méthanol, méthanol d_4, pyridine, sur le triméthyl-, le triphénylstannyl-3 butène-1, le triphénylstannyl-3 propène-1, 3 d_2, conduit à un équilibre entre les deux isomères allyliques, $R_3SnCR'R''CH=CH_2$ (I) $\rightleftharpoons$ $R_3SnCH_2CH=CR'R''$ (II). L'isomérisation suit les lois d'une réaction de pseudo premier ordre par rapport au dérivé allylique. L'action du diméthylsulfoxyde sur les triméthylcrotylétains *cis* et *trans* conduit à un équilibre entre ces deux isomères éthyléniques; leur rapport à l'équilibre est voisin de 1.

La préparation de triméthyl et triarylalcène-2 yl étains a été exposée dans une Note précédente ([1]). Le présent travail concerne l'étude quantitative de leur isomérisation sous l'action de solvants donneurs d'électrons.

Cet ensemble complète les résultats obtenus au laboratoire pour les composés propargyliques et alléniques correspondants [([2]) à ([5])].

a. Isomérisation allylique. — L'isomérisation (A) des dérivés ramifiés (I) en isomères linéaires (II) a été suivie par RMN en présence de solvants donneurs d'électrons (méthanol, pyridine)

$$\text{(A)} \qquad \underset{\text{(I)}}{R_3SnCR'R''\!-\!CH=CH_2} \underset{-k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(II) } (cis + trans)}{R_3SnCH_2CH=CR'R''}$$

Elle conduit à un équilibre entre les deux formes éthyléniques possibles (I) et (II); l'équilibre est, en pratique, totalement déplacé en faveur du composé crotylique (II) pour $R = R'' = CH_3$, $R' = H$ et $R = C_6H_5$, $R'' = CH_3$, $R' = H$. L'isomérisation obéit aux lois d'une réaction de pseudo premier ordre. On peut admettre que l'isomérisation se déroule suivant deux réactions simultanées qui, dans les conditions de la réaction, conduisent selon toute vraisemblance au mélange cinétique, (II) (*cis* + *trans*); les proportions des isomères du mélange n'ont pas encore été déterminées. Le tableau rassemble les ordres de grandeur relatifs des constantes de vitesse k_1.

Tableau

R	R′	R″	% (I)	% (II) (*cis* + *trans*)	Ordre de grandeur relatif de k_1
C_6H_5 ([a])	D	D	58	42	1
C_6H_5 ([b])	H	$—CH_3$	ε	≅ 100	12
CH_3 ([c])	H	$—CH_3$	ε	≅ 100	150
C_6H_5 ([d])	H	$—CH_3$	ε	≅ 100	4

([a]) $k_1 = (1,1 \pm 0,5).10^{-5}.s^{-1}$; Varian A 60.

Conditions expérimentales :

Temps 0 I : II	Solvant donneur/ 1+ II en moles	Solvant donneur (ml)	Tiers solvant (q. s. p. 0,5 ml)	ε′	t (°C)
(*a*) 70 : 30...	CH_3OH/I + II = 5/1	0,1	$NO_2C_6H_5$	$34{,}82^{25}$	39,8
(*b*) 62 : 38...	CD_3OD/I + II = 5/1	0,1	$CHCl_3$	$4{,}8^{20}$	39,8
(*c*) 73 : 27...	CD_3OD/I + II = 5/1	0,1	$CHCl_3$	–	–
(*d*) 54 : 46...	Pyridine anh.	0,5	.....	$12{,}3^{25}$	36

Dans les conditions expérimentales données, les dérivés étudiés peuvent être classés par ordre de sensibilité décroissante aux solvants donneurs de la façon suivante :

$$(CH_3)_3SnCH(CH_3)CH{=}CH_2 \gg (C_6H_5)_3SnCH_2C{\equiv}\overset{(5)}{C}H$$
$$> (C_6H_5)_3Sn\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2 > (C_6H_5)_3SnCD_2CH{=}CH_2.$$

Les solvants donneurs étudiés peuvent être classés en fonction de leur pouvoir isomérisant suivant la séquence

$$CH_3OH > \text{Pyridine} \gg C_6H_5NO_2 \text{ (négligeable).}$$

Les *acides de Lewis* isomérisent également les composés (I) :

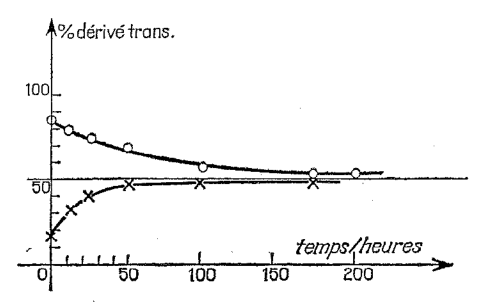
$$\underset{85\ \%}{(C_6H_5)_3SnCD_2CH{=}CH_2} + \underset{15\ \%}{(C_6H_5)_3SnCH_2CH{=}CD_2}$$
$$\xrightarrow[Et_2O,\ 20°,\ 20\ h]{Cl_2Hg\ 20\ \%} \underset{66\ \%}{(C_6H_5)_3SnCD_2CH{=}CH_2} + \underset{34\ \%}{(C_6H_5)_3SnCH_2CH{=}CD_2}$$

Dans ces mêmes conditions le triphénylstannyl-3 butène-1 est pratiquement entièrement isomérisé en dérivé linéaire correspondant.

b. Isomérisation *cis-trans* des composés (II). — L'isomérisation *cis-trans* (B) des triméthyl- et triphénylcrotylétains (II) a été suivie par RMN en présence de diméthylsulfoxyde, solvant donneur. (Conditions expérimentales; DMSO anhydre; concentration en dérivé crotylique : 0,4 M; tube scellé sous azote; $t = 50°{,}8$; « Varian » A 60.)

$$\text{(B)} \qquad \underset{\text{(II) } cis\ (^7)}{R_3SnCH_2CH{=}CH{-}CH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{(II) } trans\ (^7)}{R_3SnCH_2CH{=}CH{-}CH_3}$$

La figure illuste la transformation pour les triméthylcrotylétains. L'isomérisation *cis-trans* du triméthylcrotylétain, beaucoup moins rapide que l'isomérisation allylique du dérivé ramifié (I) en dérivé linéaire (II) correspondant, est une réaction équilibrée; le rapport des concentrations des isomères à l'équilibre est voisin de 1; le composé *cis* est isomérisé plus rapidement que le dérivé *trans*. Dans des conditions expérimentales iden-

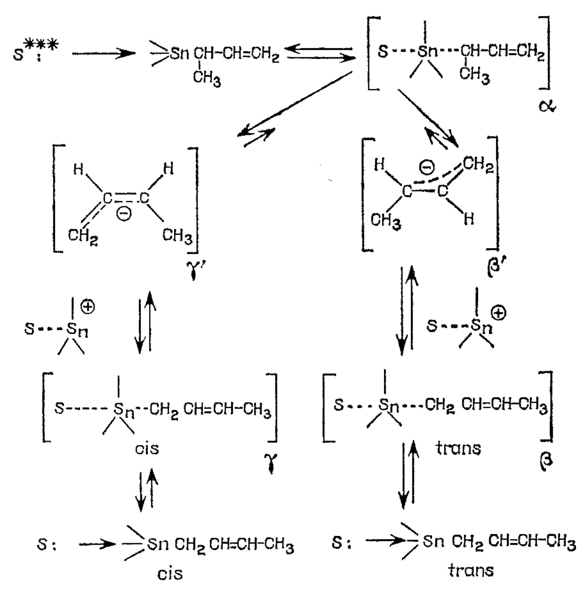


Isomérisation : $(CH_3)_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ (*trans*) ⇌ $(CH_3)_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ (*cis*).

(1) ——○——○— *trans* en *cis*.

(2) ——×——×— *cis* en *trans*.

tiques aucune isomérisation n'a pu être observée au bout de 119 h pour les triphénylcrotylétains, effet qui peut être attribué à la fois au caractère électronégatif et à l'encombrement stérique du groupement phényle.



Isomérisation des dérivés méthallyliques de l'étain par les solvants donneurs.
***S : solvant donneur dont le nombre de molécules dans le complexe n'a pas été déterminé.

Mécanisme. — On propose un mécanisme (schématisé pour les dérivés méthallyliques de l'étain) qui englobe à la fois l'isomérisation allylique et l'isomérisation *cis-trans* étudiées; il comporte les étapes suivantes :

1. Formation d'un complexe transitoire de l'étain (α, β, γ) par assistance nucléophile du solvant donneur au niveau du métal, comme pour les triphénylpropargylétains ([5]).

2. Décomposition du complexe transitoire suivant un processus monomoléculaire. Selon le type d'isomérisation deux possibilités peuvent être envisagées :

a. Lors de *l'isomérisation allylique*, la décomposition du complexe (α) conduit aux deux anions allyliques *cis* et *trans* (β', γ') qui ne sont, vraisemblablement, pas en équilibre direct entre eux [8]. Leur recombinaison avec le cation stannique conduit, par le processus inverse, aux dérivés *cis* et *trans* éthyléniques.

b. Lors de *l'isomérisation cis-trans*, la décomposition du complexe (β, γ) conduit à l'anion *cis* ou *trans* correspondant (β', γ'); leur recombinaison avec le cation stannique conduit, en particulier, au complexe (α) et l'isomérisation procède par l'intermédiaire de ce dernier.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) E. Matarasso et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2118.
(2) M. Lequan et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 45.
(3) M. Lequan et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 133.
(4) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1001.
(5) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 858.
(6) D. Hunter et Donald J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5478.

(7) Les dérivés crotyliques *cis* (résultat non publié) et *trans* (1) sont obtenus par action du trialcoyl (triaryl) stannyl-lithium sur les chlorures crotyliques *cis* et *trans* correspondants, eux-mêmes préparés par les méthodes classiques. Ils renferment une faible proportion de l'autre isomère qui peut être évaluée $\cong$ 5 % pour l'isomère *trans* et $\cong$ 10 % pour l'isomère *cis*.

(8) Une hypothèse analogue a été avancée pour les anions formés lors de l'isomérisation en milieu basique de méthylstilbènes (6).

Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation de β-nitrostyrènes β-substitués par action du peroxyde d'azote sur des styrènes porteurs d'un groupement électroattracteur sur leur carbone β, sur les chalcones et les bis-benzylidène-acétones.* Note (*) de MM. **Jean-Christophe Doré** et **Claude Viel**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que la méthode de nitration directe par le peroxyde d'azote est aisément généralisable à tous les styrènes β-substitués par un premier groupement électroattracteur, et à tous les composés de ce type présentant un tel motif dans leur molécule.

Les dérivés β-nitrés et β-substitués sont obtenus avec de bons rendements et conduisent, en général, à un seul isomère. La configuration de ces composés a été déterminée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et ultraviolette.

Des recherches dans les domaines pharmacologique et phytopharmacologique nous ont conduits à envisager la préparation de divers β-nitrostyrènes porteurs, en β, d'un second groupement électroattracteur géminé [(1), (2)].

Pour la synthèse des gem β-dinitrostyrènes **1** ($R^1 = R^2 = NO_2$), ainsi que pour celle des gem β-cyano β-nitrostyrènes **1** ($R^1 = CN$, $R^2 = NO_2$), nous avons adopté la méthode, déjà décrite, de nitration du dérivé styrénique correspondant, β-nitrostyrène (3) ou cinnamonitrile (4), par le peroxyde d'azote.

Les dérivés styréniques sur lesquels cette nitration a été effectuée, se caractérisent par une double liaison activée par la présence d'un groupement électroattracteur porté par le carbone éthylénique en β par rapport au noyau aromatique.

Aucune généralisation de cette méthode de nitration directe n'ayant été envisagée à notre connaissance, nous avons pensé qu'elle serait susceptible de s'appliquer avec succès et sélectivité aux dérivés styréniques substitués, porteurs d'une première fonction activant leur double liaison éthylénique, et aux styrénoïdes de ce type : chalcones et bis-benzylidène-acétones en particulier.

Il convient cependant de signaler que des essais de nitration directe par le peroxyde d'azote ont été réalisés sur l'acide cinnamique (5) et ses esters méthylique (4) et éthylique (6), ainsi que sur la bis-benzylidène-acétone (7).

Seul le cinnamate de méthyle a fourni 40 % d'un mélange des deux α-nitrocinnamates de méthyle (E) et (Z) (4), les autres composés n'ayant pas conduit aux dérivés α-nitrés correspondants.

De même, on retrouve dans la littérature des résultats concernant une tentative de nitration directe de la chalcone par un mélange d'oxydes d'azote (8). Le peu d'α-nitrochalcone obtenue ne pouvait rendre la méthode préparative.

En effectuant la nitration dans le tétrachlorure de carbone sec, à l'exclusion de tout autre solvant, et après avoir défini les conditions expérimentales les plus favorables en précisant les paramètres réactionnels (concentration en peroxyde d'azote et vitesse d'introduction, temps de contact et température), il nous a été possible de vérifier le bien fondé de notre hypothèse de travail par l'obtention, avec de bons rendements, de β-nitrostyrènes à groupements électroattracteurs géminés avec le $-NO_2$.

Ainsi, nous avons préparé avec des rendements variant de 50 à 80 %, les β-nitrostyrènes du type **1** pour lesquels R^1 ou R^2 est un groupement tel que $-NO_2$, $-CN$, $-CO_2-CH_3$, $-CO-CH_3$, $-CO-Ar$, $-CO-CH{=}CH-Ar$.

Dans le cas particulier de la benzylidène-diméthylsulfone, on n'isole pas la sulfone éthylénique α-nitrée correspondante, mais le produit d'addition **2** résultant de l'addition d'une molécule de méthanol, solvant utilisé comme inducteur de cristallisation pour toutes ces séries de dérivés styréniques α-nitrés

$R^1 = -CN; -CO_2-CH_3; -CO-Ar; -CO-CH{=}CH-Ar$
$R^2 = -NO_2$

$R^1 = -NO_2$
$R^2 = -NO_2; -CO_2-CH_3; -CO-CH_3$

1 (R–C₆H₄–C(H)=C(R¹)(R²)) **2** ($CH_3-O_2S-CH(NO_2)-CH(OCH_3)-C_6H_5$)

D'autre part, nous avons analysé l'influence exercée sur le cours de la nitration par divers substituants portés par le noyau aromatique styrénique, en procédant plus particulièrement à l'étude de la nitration d'une série de chalcones diversement substituées sur l'un ou l'autre des noyaux aromatiques, ou même sur les deux. Nos résultats montrent que la nitration s'effectue, toujours avec de bons rendements, quelle que soit la nature et la position des substituants envisagés. Toutefois, il convient de signaler que le temps de contact, ainsi que la concentration en peroxyde d'azote ont une importance déterminante sur le résultat. Ainsi, pour la chalcone et ses dérivés halogénés ou alcoylés, la nitration s'effectue avec 5 à 10 fois la quantité stœchiométrique de peroxyde d'azote mise en contact pendant 24 h vers 20°; celle des chalcones nitrées exige un temps de contact plus court, de l'ordre de 1 à 2 h pour une même concentration en peroxyde d'azote; enfin, les dérivés méthoxylés ne s'obtiennent qu'après un temps de contact très court, inférieur à 10 mn, pour une concentration stœchiométrique au maximum double en peroxyde d'azote.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, il ressort de nos résultats que la nitration s'effectue en deux étapes, la première l'addition de deux molécules de peroxyde d'azote monomère à la double liaison éthylénique activée, la seconde étant l'élimination d'une molécule d'acide nitreux, qui fait intervenir l'hydrogène le plus acide.

En accord avec les observations rapportées dans la littérature concernant l'addition des réactifs électrophiles à une double liaison éthylénique ([9]), nous avons mis en évidence que l'addition du peroxyde d'azote devenait de plus en plus difficile en fonction de l'augmentation du caractère électro-attracteur du substituant porté par la double liaison styrénique, ce qui se traduit par une diminution des rendements depuis le cinnamate de méthyle jusqu'au β-nitrostyrène.

De même, on ne constate plus aucune addition de peroxyde d'azote dans le cas des styrènes géminés sur leur carbone β par deux groupements électroattracteurs, dérivés de type **3**.

3

$R^1 = R^2 = -NO_2$
$R^1 = R^2 = -CN$
$R^1 = -CN$, $R^2 = -CO_2H$
$R^1 = -CN$, $R^2 = -NO_2$
$R^1 = -CO_2-CH_3$, $R^2 = -NO_2$
$R^1 = -NO_2$, $R^2 = -CO_2-CH_3$
$R^1 = -CO-Ar$, $R^2 = -NO_2$
$R^1 = -CO-CH=CH-Ar$; $R^2 = -NO_2$
$R^1 = -NO_2$, $R^2 = -CO-CH_3$

Pour la détermination de la configuration des dérivés styréniques géminés β-nitrés β-substitués **1**, nous avons essentiellement fait appel à la résonance magnétique nucléaire et confirmé les résultats obtenus par spectrométrie ultraviolette.

En RMN, nous avons réalisé l'attribution des configurations (E) ou (Z) ([10]) par confrontation du déplacement chimique expérimental de l'hydrogène éthylénique avec le déplacement théorique calculé pour ce même proton à partir des incréments de la formule semi-empirique proposée par Pascual [([11]), ([12])] pour tout système éthylénique, en utilisant pour le $-NO_2$ la valeur déterminée par Descotes ([13]).

Pour confirmer l'exactitude des configurations attribuées aux différents dérivés géminés obtenus, nous avons procédé à leur photoisomérisation par des radiations ultraviolettes (lampe « Hanovia » à basse pression, de 2 W efficaces, pendant 4 h dans le cyclohexane). Par examen du déplacement chimique du proton éthylénique de l'autre isomère géométrique apparu dans le mélange équilibré, nous avons vérifié aisément l'exactitude des configurations assignées.

Dans tous les cas, sauf pour le cinnamate de méthyle, la nitration par le peroxyde d'azote conduit à un seul isomère dont la configuration est indiquée par la formule **1**. Pour l'ester cinnamique, en effet, nous avons obtenu le mélange des deux isomères en proportions sensiblement égales et constaté que l'isomère (E) précipite de la solution méthanolique après 24 à 48 h d'abandon en réfrigérateur, alors que le second isomère, de configuration (Z), précipite de la solution méthanolique mère après un repos d'un mois environ en congélateur.

Il convient de mentionner qu'en dehors des résultats spectraux, les résultats microanalytiques concernant les composés décrits sont conformes,

à $\pm$ 0,4 % près aux valeurs requises par la théorie pour les différents éléments.

En conclusion, nos résultats montrent que la nitration par le peroxyde d'azote de dérivés styréniques substitués sur leur carbone β par des groupements électroattracteurs constitue une méthode sélective et commode de préparation des dérivés correspondants α-nitrés, composés intermédiaires importants pour la synthèse. Certains d'entre eux appartiennent à des séries qui, à notre connaissance, n'avaient pas été décrites jusqu'à présent.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) C. Viel et J.-C. Doré, *Il Farmaco, Ed. Sc.*, 27, 1972, p. 257.

(2) J.-C. Doré, P. Rumpf et C. Viel, *Chim. thér.*, 8, 1973, p. 80.

(3) S. S. Novikov, V. M. Belikov, V. F. Dem'Yanenko et L. V. Lapshina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1960, p. 1295; *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R., Division of Chemical Sciences*, 1960, p. 1200.

(4) J.-C. Piet, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Rennes, 24 août 1970, nº d'ordre 150.

(5) J. Van der Lee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 45, 1926, p. 674.

(6) S. V. Vasil'ev et G. D. Vovchenko, *Zhur. Obshchei Khim.* (*J. Gen. Chem.*), 20, 1950, p. 1236.

(7) S. V. Vasil'ev, A. A. Zhuravleva, V. L. Kostomarova et G. S. Vasil'ev, *Zhur. Obshchei Khim.* (*J. Gen. Chem.*), 30, 1960, p. 3414.

(8) H. Wieland, *Chemiches Zentralblatt*, (5), II, 1903, p. 996.

(9) J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.

(10) J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca et J. E. Rush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 509.

(11) C. Pascual, J. Meier et W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.

(12) U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 691 et 2023.

(13) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon et R. Rostaing, *Bull., Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 282.

Centre d'Études
et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée,
C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement d'organométalliques α-éthyléniques et de lithiens saturés vis-à-vis de carbures* R—C≡CH *et* R—CH=CH—C≡CH. Note (*) de Mlle **Françoise Bernadou**, M. **Bernard Mauzé** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Nous montrons qu'un carbure R—C≡CH (R = alcoyle) peut donner une réaction d'addition avec les zinciques α-éthyléniques tandis qu'un carbure R—CH=CH—C≡CH (R = alcoyle) peut donner lieu à cette réaction avec les zinciques, magnésiens, lithiens α-éthyléniques et lithiens saturés. Avec un zincique α-éthylénique substitué R'—CH=CH—CH_2—ZnBr, la réaction conduit généralement à un mélange des deux structures

R'—CH ($CH=CH_2$)— et R'—CH=CH—CH_2—.

Poursuivant notre étude de l'addition d'organométalliques aux liaisons carbone-carbone insaturées [[1] à [8]], nous nous sommes proposé d'étudier le comportement de zinciques, magnésiens, lithiens α-éthyléniques et de lithiens saturés vis-à-vis de carbures R—C≡CH et R—CH=CH—C≡CH (R = alcoyle).

1. Action des organométalliques sur R—C≡CH. — 1° *Action du bromure d'allyl-zinc sur n*-C_4H_9—C≡CH. — Nous avons constaté que deux produits, l'un de monoaddition, l'autre de bis-addition, sont susceptibles de se former :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr + C_4H_9{-}C{\equiv}CH$$
$$\rightarrow C_4H_9{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){=}CH_2\ \mathbf{(1)} + C_4H_9{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}CH_3\ \mathbf{(2)},$$

les proportions de **1** et **2** variant selon les conditions choisies (tableau I) :

Tableau I

$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$	$C_4H_9-C\equiv CH$	Conditions après condensation à 25°C	Rdt % 1	Rdt % 2
4 moles	1 mole	Contact 15 mn à 25°C	29	9
4	1	» 3 h à 25°C	37	26
4	1	Δ 7 h à reflux du THF	34	26
3	1	Contact 3 h à 25°C	49	22
2	1	» »	52	14
1,5	1	» »	52	6
1,5	1	Add. inverse. Contact 3 h à 25°C	46	0

Notons que le comportement observé ici est analogue à celui de BrZn—C (R) $(COOC_2H_5)_2$ vis-à-vis de carbures acétyléniques

R'—CH_2—C≡CH et Y—C_6H_4—C≡CH [9]

et à celui de CH_2=CH—CH_2—ZnBr vis-à-vis de C_6H_5—C≡CH [10].

2° *Action du bromure d'allyl-zinc sur divers carbures* R—C≡CH. — Nous avons étudié les cas suivants :

$$(CH_3)_2CH—CH_2—C≡CH; \quad C_2H_5—CH(CH_3)—C≡CH; \quad (CH_3)_3C—C≡CH.$$

Dans les conditions : 2 moles de zincique/1 mole de carbure et après 3 h de contact à 25°C, nous avons observé dans les trois cas, la formation du seul produit de monoaddition; sa structure est toujours

$$CH_2=C(R)—CH_2—CH=CH_2$$

quel que soit l'encombrement du groupement R et les rendements sont satisfaisants : 57, 50 et 35 %.

3° *Action des autres organométalliques sur* C_4H_9—C≡CH. — Dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons constaté que

$$CH_2=CH—CH_2—MgBr \text{ (éther)}, \quad CH_2=CH—CH_2—Li \text{ (THF)} \quad \text{et} \quad C_4H_9\text{-Li (pentane)}$$

sont pratiquement sans action sur l'hexyne. Il en a été de même, dans chaque cas, après un chauffage prolongé du milieu réactionnel.

4° *Action du bromure d'allyl-zinc sur l'heptyne*-2. — En opérant comme au paragraphe 3°, nous avons constaté que $CH_2=CH—CH_2—ZnBr$ est sans action sur $C_4H_9—C≡C—CH_3$, montrant ainsi la nécessité de la présence du groupement métallable —C≡CH pour que la réaction ait lieu.

Compte tenu de ces résultats et de ceux observés avec les alcools et amines insaturées [(1) et références incluses], nous pouvons proposer le schéma réactionnel suivant :

$$C_4H_9—C≡CH + CH_2=CH—CH_2—ZnBr \rightarrow C_4H_9—C≡C—ZnBr$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9—C≡C—ZnBr \\ CH_2=CH—CH_2—ZnBr \end{matrix}\right\} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2—CH=CH_2}{C_4H_9—\overset{}{C}=C(ZnBr)_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\displaystyle CH_2—CH=CH_2}{C_4H_9—C=CH_2}$$

l'intervention, dans certaines conditions, d'une réaction d'échange n'étant cependant pas exclue (12) :

$$C_4H_9—C≡CH + \rangle C=C(ZnBr)_2 \rightarrow C_4H_9—C≡C—ZnBr + \rangle C=CH—ZnBr$$

5° *Action de* $R'—CH=CH—CH_2—ZnBr$ *sur* $C_4H_9—C≡CH$. — Nous avons constaté que l'action de $R'—CH=CH—CH_2—ZnBr$ sur $C_4H_9—C≡CH$ (proportions 2 moles/1 mole) conduit uniquement à la monoaddition, l'orientation de la réaction étant la même que précédemment; mais il se forme deux produits **3** et **4**, les proportions variant selon les conditions utilisées (tableau II) :

$$C_4H_9—C≡CH + R'—CH=CH—CH_2—ZnBr$$
$$\rightarrow C_4H_9—C(CH(R')—CH=CH_2)=CH_2 \ \mathbf{(3)} + C_4H_9—C(CH_2—CH=CH—R')=CH_2 \ \mathbf{(4)}$$

TABLEAU II

$R'—CH=CH—CH_2—ZnBr$	Conditions après condensation à 25°C	Rdt %	% **3**	% **4**
$CH_3—CH=CH—CH_2—ZnBr$	Contact 3 h à 25°C	46	90	10
	» 22 h à 25°C	56	86	14
	Δ 3 h à reflux THF	46	54	46
$C_2H_5—CH=CH—CH_2—ZnBr$	Contact 3 h à 25°C	43	85	15
	Δ 3 h à reflux THF	52	57	43

Ce résultat est surprenant puisque généralement l'addition de

$$R'—CH=CH—CH_2—M \qquad (M = Zn, Mg)$$

à une liaison C—C insaturée a lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique [([1]) et références incluses], même après un chauffage prolongé. Notons cependant l'obtention d'un mélange lors de la réaction ([11]) : $CH_3—CH=CH—CH_2—MgBr + CH_2=C(R)(R')$ (30 à 46 atm). De plus, par chauffage, le mélange s'enrichit en dérivé **4**, le rendement restant sensiblement le même. Ce résultat semble provenir de l'intervention d'un phénomène de réversibilité au niveau de la réaction d'addition, transformant la structure métallique correspondant à **3** en structure correspondant à **4**, plus stable, car relativement moins encombrée.

2. ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES SUR $R—CH=CH—C\equiv CH$. — Nous avons étudié le cas du carbure $C_4H_9—CH=CH—C\equiv CH$ (mélange *cis/trans* : 40/60) comparativement à celui de $C_4H_9—C\equiv CH$.

Dans des conditions analogues à celles utilisées précédemment, nous avons observé une monoaddition avec $CH_2=CH—CH_2—M$ (M = Zn, Mg, Li) et $C_4H_9—Li$, la réaction paraissant cependant plus facile avec le zincique qu'avec les autres organométalliques; la structure du produit obtenu dépend nettement de la nature de l'organométallique (tableau III) :

$$C_4H_9—CH=CH—C\equiv CH + R''—M \rightarrow C_4H_9—CH=CH—C(R'')=CH_2 \; (\mathbf{5}) \; (cis \text{ et } trans)$$

$$C_4H_9—CH(R'')—CH_2—C\equiv CH \; (\mathbf{6}) \qquad C_4H_9—CH(R'')—CH=C=CH_2 \; (\mathbf{7})$$

TABLEAU III

$R''—M$	Produit obtenu	Rdt %
$CH_2=CH—CH_2—ZnBr$	**5**	59
$CH_2=CH—CH_2—MgBr$	**6** + **7**	12
$CH_2=CH—CH_2—Li$	**6**	30
$C_4H_9—Li$	**6**	20

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus lors de l'action des organométalliques sur $HC\equiv C—CH=CH—CH_2OH$ ([7]) et sur ses dérivés ([12]). Signalons également ([13]) la monoaddition d'organométalliques saturés

(M = Mg, Li, Ca, Ba) aux carbures R—C≡C—CH=CH_2 (R = alcoyle) pour conduire à un mélange de carbures acétylénique et allénique, ce dernier étant majoritaire.

Lors de l'action d'un zincique α-éthylénique substitué, nous avons observé uniquement une monoaddition (Rdt 50-55 %) mais avec, là encore, deux structures possibles :

$$C_2H_5—CH=CH—CH_2—ZnBr + C_4H_9—CH=CH—C≡CH$$
$$\rightarrow C_4H_9—CH=CH—C(CH(C_2H_5)—CH=CH_2)=CH_2 \ \textbf{(8)}$$
$$+ C_4H_9—CH=CH—C(CH_2—CH=CH—C_2H_5)=CH_2 \ \textbf{(9)}$$

Les proportions de **8** et **9** varient selon les conditions, mais plus lentement que précédemment :

	Rdt %	**8** %	**9** %
Contact 3 h à 25°C	55	95	5
Δ 2 h à reflux du THF	53	70	30
Δ 8 h à reflux du THF	50	66	34

CONCLUSION. — Les organométalliques α-éthyléniques et lithiens saturés donnent donc lieu à une addition facile aux carbures R—CH=CH—C≡CH, plus difficile aux carbures R—C≡CH mais satisfaisante dans le cas des zinciques α-éthyléniques quelle que soit la structure de R.

Nous poursuivons ce travail en étudiant l'extension de cette réaction à d'autres composés acétyléniques et vinylacétyléniques ainsi qu'à d'autres organométalliques. Outre l'étude de la stéréochimie et des mécanismes réactionnels, nous nous proposons également d'effectuer l'étude de l'éventuelle réversibilité des réactions d'addition à une liaison C—C insaturée.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) B. MAUZÉ, C. NIVERT et L. MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, p. 69.
(2) L. MIGINIAC et B. MAUZÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(3) G. COURTOIS, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.
(4) B. MAUZÉ, C. NIVERT et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 698.
(5) C. NIVERT et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1996.
(6) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3330.
(7) G. COURTOIS, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 658.
(8) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, 52, 1973, p. 100.
(9) K. E. SCHULTE, G. RÜCKER et J. FELDKAMP, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 24.
(10) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.
(11) H. LEHMKUHL et D. REINHER, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. C 47.
(12) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, Résultats inédits.
(13) L. N. CHERKASOV, G. I. PIS'MENNAYA, KH. V. BAL'YAN et A. A. PETROV, *C. A.*, 77, 1972, 100618 *r*; 77, 1972, 125795 *j*; 75, 1971, 151002 *b* et 77, 1972, 100619 *s*.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86022 Poitiers.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Réformatsky sur le succinimide et un monoamide monoester de l'acide succinique : préparation des pyrrolidinones substituées.* Note (*) de Mmes **Slavka Pavlov**, **Danica Stefanović** et M. **Vladimir Arsenijević**, présentée par M. Henri Normant.

Certains esters α-bromés R—CHBr—COOR′ et le zinc réagissent sur le succinimide ou sur le monoamide du succinate d'éthyle en donnant des pyrrolidinones substituées. Un de ces dérivés a été déjà isolé dans la réaction de Réformatsky sur le β-cyanopropionate de méthyle. Les rendements sont considérablement améliorés si l'on utilise le bromoacétate ou l'α-bromopropionate de *t*-butyle, en solution tétrahydrofurannique.

Il a été montré ([1]) dans notre laboratoire que la réaction de Réformatsky entre un ester α-bromé et le phtalimide non substitué sur l'azote conduit à un β-hydroxy-ester qui est ensuite déshydraté en produit du type I (*a*, *b*). Antérieurement, un de ces énamido-esters (I *b*) avait été préparé directement par la même réaction à partir de l'*o*-cyanobenzoate d'éthyle ([2]).

I

a : R = H, R′ = C_2H_5
b : R = CH_3, R′ = C_2H_5

Nous avons continué d'explorer les méthodes d'accès à des produits similaires et dans la présente Note nous exposons les résultats obtenus dans la réaction de Réformatsky d'un α-bromoester R—CHBr—COOR′ (R = H, CH_3 ou $CH_2COOC_2H_5$; R′ = C_2H_5, C_6H_5 ou *t*-C_4H_9) sur le succinimide, le monoamide monoester de l'acide succinique, et le β-cyanopropionate de méthyle.

Les réactions ont été effectuées en présence de zinc dans le tétrahydrofuranne ([3]) à l'ébullition, suivant un mode opératoire décrit dans un

II

	R	R′	F (°C)
a :	R = H,	R′ = C_2H_5	76-7
b :	R = H,	R′ = *t*-C_4H_9	52
c :	R = CH_3,	R′ = C_2H_5	69-70
d :	R = CH_3,	R′ = *t*-C_4H_9	81-2
e :	R = CH_3,	R′ = C_6H_5	126-7
f :	R = CH_2COOH,	R′ = C_2H_5	129-30

c*

précédent travail. Elles fournissent directement (après traitements habituels) des esters α, β-insaturés contenant un hétérocycle azoté : les carbalcoxyalcoylidène-5-pyrrolidinones-2 (II) (*a-f*) [4].

Les rendements dépendent principalement de la nature du groupe alcoyle R′ de l'ester α-bromé : par exemple, ils sont nuls avec les esters méthyliques et environ 50-60 % si l'on fait réagir un ester *t*-butylique sur le succinimide. On notera que l'emploi du bromoacétate de *t*-butyle [5] permet de réaliser, en particulier sur un cyanoester, des condensations qui ne sont pas possibles avec le bromacétate d'éthyle [6].

OZnBr, OR, CO, CH, CH_2, $COOC_2H_5$, N, H, O → O, N, H, $COOC_2H_5$

III

Quant au bromosuccinate d'éthyle nous l'avons utilisé dans la réaction sur le succinimide en vue d'obtenir l'ester paraconique (III). La réaction prend alors un cours inattendu et ne conduit qu'à l'acide-ester insaturé (II *f*) [7]; dans le mélange réactionnel ce dérivé a été accompagné d'une quantité considérable de produit provenant de la duplication du bromoester et de succinimide inaltéré.

La structure de ces produits a été déduite de leur transformation chimique, de l'examen de leurs spectres infrarouges et de RMN : cette partie de notre travail sera exposée en détail dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) L. Arsenijević et D. Stefanović, *Bull. Soc. Chim.*, Beograd, 1970, p. 209.

(2) L. Arsenijević et V. Arsenijević, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4943.

(3) Parmi les divers solvants essayés (par exemple, THF, méthylal, dioxanne, diméthylformamide, etc.) seul le THF a été satisfaisant.

(4) Dans ces composés la double liaison extracyclique conjuguée d'un côté avec le carbonyle de l'ester et de l'autre avec les électrons *p* de l'azote, rend possible une mésomérie se manifestant dans le spectre infrarouge par un fort déplacement de la bande du carbonyle de l'ester vers une fréquence plus basse et de la bande du carbonyle lactamique vers une fréquence plus élevée. Après hydrogénation de la liaison éthylénique, la conjugaison disparaît et on trouve ces bandes à la fréquence habituelle.

(5) Cette réaction se déroule, dans le THF, avec vivacité mais le rendement (en II *b*) ne dépasse pas 30 %.

(6) H. Lapin et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1703.

(7) Un produit de même type a été déjà isolé dans une réaction de Réformatsky entre la di-*n*-butylcétone et le bromosuccinate d'éthyle (8).

(8) J. Blanc et B. Gastambide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2057.

Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté de Pharmacie,
8, rue Docteur-Subotića,
Belgrade, Yougoslavie.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉTALLOGRAPHIE. — *Fragilisation par l'hydrogène du fer de zone fondue additionné d'une faible quantité d'azote.* Note (*) de MM. **Alain Gourmelon**, **Michel Cornet** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreuses études sur le fer de zone fondue ont fait apparaître que les imperfections physiques et chimiques, agissant conjointement avec l'hydrogène, altèrent les propriétés mécaniques du métal [1]. Des additions contrôlées d'azote dans le fer de zone fondue permettent de préciser le rôle spécifique de cette impureté chimique dans le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène.

L'étude présente porte sur un fer de zone fondue polycristallin nitruré (110.10^{-6} en azote). Différents traitements thermiques sur ces éprouvettes permettent soit de maintenir l'azote en solution solide par trempe, soit de le faire précipiter ($Fe_{16}N_2$) par refroidissement lent [2]. Les éprouvettes

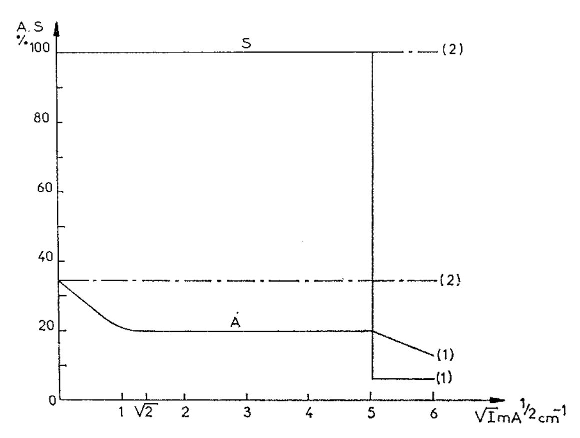


Fig. 1. — Variation de l'allongement maximal A et de la striction S du fer nitruré trempé en fonction de la racine carrée de la densité de courant de chargement cathodique $\sqrt{I}$:
(1) en présence d'hydrogène (traction sous chargement);
(2) sans hydrogène (traction après dégazage).

de traction sont chargées cathodiquement en hydrogène pendant 20 mn jusqu'à saturation [1] sous une densité de courant I, puis tractionnées soit en maintenant le courant de chargement, soit après dégazage.

Les variations de l'allongement maximal A et de la striction S du fer nitruré trempé avec $\sqrt{I}$, font apparaître deux domaines distincts séparés par une densité de courant de chargement critique $I = 25$ mA/cm² (*fig.* 1).

La fragilisation est réversible comme en témoignent les courbes relatives aux éprouvettes de traction chargées cathodiquement en hydrogène, puis dégazées 5 h à température ambiante sous vide secondaire (10^{-6} Torr).

L'examen microscopique des éprouvettes de traction montre que des fissures transgranulaires et des soufflures, inexistantes après un simple chargement cathodique, se forment au cours de l'essai de traction, en présence d'hydrogène et de contraintes externes (*fig.* 2). La présence d'azote en solution solide d'insertion à des concentrations de l'ordre

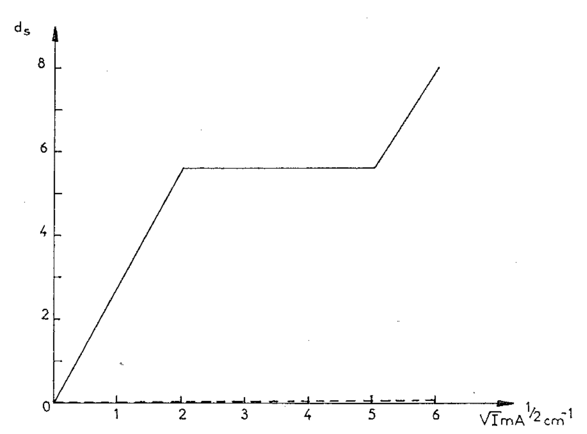


Fig. 2. — Variation de la densité de soufflures (nombre de soufflures au millimètre carré) en fonction de $\sqrt{I}$.

——— d_s mesurée après traction en présence d'hydrogène;

- - - - - d_s mesurée après simple chargement cathodique.

de 100.10^{-6} défavorise le glissement dévié [3] et augmente la probabilité de formation d'une microfissure à l'intersection de deux plans de glissement selon le mécanisme de Cottrell [4]. La présence d'hydrogène, drainé par les dislocations, stabilise la microfissure qui peut alors se développer en fissure ou en soufflure superficielle. Les orientations géométriques des soufflures selon les plans de glissement et de clivage du système cubique centré ont déjà été observées [5].

Pour des densités de courant de chargement supérieures ou égales à 25 mA/cm², la quantité d'hydrogène solubilisé dans le métal est suffisamment importante pour assurer la propagation des fissures. La rupture intervient alors de façon mixte ductile-transgranulaire, ce qui entraîne une baisse importante de la striction.

L'allongement maximal A du fer nitruré refroidi lentement diminue de façon continue avec les quantités d'hydrogène introduites croissantes (*fig.* 3). Par contre, la striction subit une baisse importante pour une densité de courant de chargement cathodique I légèrement inférieure à 9 mA/cm². L'observation microscopique montre que le chargement

cathodique précédant la traction provoque la formation de soufflures. Les fissures transgranulaires ne sont observées qu'après traction et pour des densités de courant de chargement supérieures ou égales à 9 mA/cm².

Chaque précipité $Fe_{16}N_2$ constitue un centre d'adsorption et de recombinaison possible pour l'hydrogène. Cette interaction hydrogène-précipité

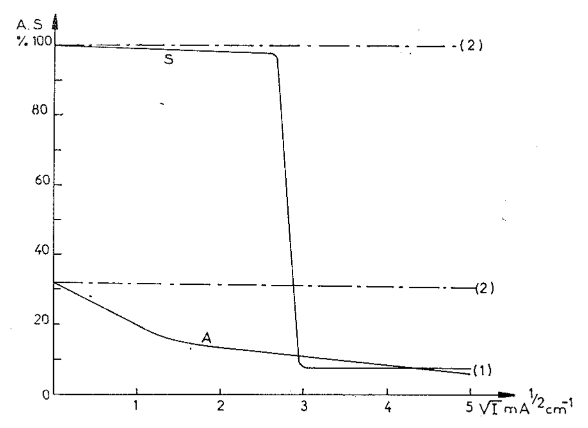


Fig. 3. — Variation de l'allongement maximal A et de la striction S du fer nitruré refroidi lentement en fonction de $\sqrt{I}$:
(1) en présence d'hydrogène; (2) sans hydrogène (éprouvettes dégazées).

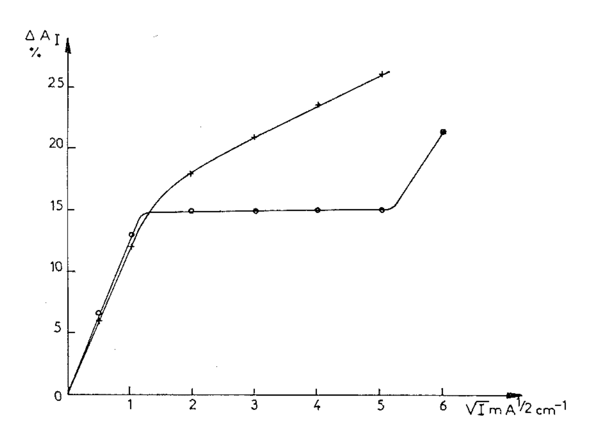


Fig. 4. — Variation de la perte d'allongement maximal ΔA_I en fonction de $\sqrt{I}$ ($\Delta A_I = A_{I=0} - A_I$).
× fer nitruré refroidi lentement; ○ fer nitruré trempé.

se traduit par une modification de l'énergie et de la cohésion de l'interface précipité-matrice déjà observée dans le cas des alliages Fe-Al (7) et superficiellement par la formation de soufflures ($d_s \leq 6$ mm⁻²). Sauf en surface, l'hydrogène ne précipite pas et ne provoque pas la formation de cavités internes comme pour le fer Armco (6). Un dégazage de 15 h à 100°C restaure entièrement les propriétés mécaniques (*fig.* 3).

A l'instant où débute l'essai de traction, l'état structural donc les caractéristiques mécaniques du matériau refroidi lentement dépendent de la quantité d'hydrogène introduite. Lorsque l'hydrogène solubilisé atteint une concentration suffisante ($I \geq 9$ mA/cm^2), les fissures transgranulaires, localisées en surface de l'éprouvette de traction dans la zone de rupture et à proximité des soufflures, germent et se propagent. Une rupture mixte, ductile-transgranulaire intervient, caractérisée par une baisse importante de striction.

La rupture des fers nitrurés possède un caractère fragile transgranulaire et non plus intergranulaire comme pour le fer de zone fondue. L'azote introduit dans le fer de haute pureté augmente la cohésion du joint de grain et favorise la formation de soufflures par chargement cathodique ou par traction en présence d'hydrogène.

L'état de l'azote dans l'échantillon, solution solide interstitielle ou précipité $Fe_{16}N_2$, influe sur le degré de fragilisation par l'hydrogène. Pour les fers nitrurés trempés, la rupture mixte ductile-transgranulaire intervient pour des densités de courant de chargement plus importantes et la perte d'allongement maximal, par rapport au métal non chargé, est plus faible que pour le fer nitruré refroidi lentement (*fig.* 4).

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) M. Cornet, W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 69, 1972, p. 27.
(2) F. Faudot, *Thèse*, Paris, 1972; *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1287.
(3) C. L. Formby, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 745.
(4) A. H. Cottrell, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 192.
(5) M. Dadian, *Thèse*, Paris, 1967; *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4411.
(6) M. Dadian, *Thèse* 3e cycle, Paris, 1961; *Soudage et Technique connexes*, octobre-novembre 1967.
(7) H. H. Podgurski et R. A. Oriani, *Metallurgical Transactions*, 3, 1972, p. 2055.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Phénomènes caractérisant l'évolution structurale de l'alliage* Fe-20 Ni-9 Co *lors de la réversion effectuée à faible vitesse de chauffe.* Note (*) de MM. **Michel Clairet** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réversion de l'alliage considéré procède en deux étapes : la première contrôlée par des processus diffusionnels à courte distance auxquels se superpose l'effet de contraintes internes, la seconde par une coalescence des plages austénitiques précédemment formées et une transformation pratiquement sans diffusion de la martensite résiduelle.

Les traitements de réversion imposés aux alliages fer-nickel-cobalt comportant 20 % de nickel, révèlent que la transformation de la martensite massive en austénite s'effectue en une seule étape ou en deux stades successifs selon la vitesse de chauffe mise en œuvre et le pourcentage de cobalt inclus dans l'alliage [(1), (2)]. Nous avons montré antérieurement (3) que, lors d'un revenu à vitesse de chauffe rapide (1000°C/mn), la réversion de cet alliage s'opère par un mécanisme faisant intervenir pour l'essentiel un cisaillement; de fait, aucune redistribution décelable des éléments d'alliage n'a pu être mise en évidence. Dans le but de compléter ces résultats, nous avons étudié le comportement de ce même alliage progressivement réchauffé, afin de préciser si les mécanismes impliqués dans la réversion de la phase martensitique de départ demeurent ou non de même nature.

L'alliage a été élaboré par frittage à 1400°C, sous atmosphère dynamique d'hydrogène, de mélanges de poudres préalablement comprimées dans une matrice flottante sous une pression de 5 t/cm^2.

Au cours d'un réchauffage effectué à 300°C/h, la réversion se développe en deux étapes successives, débutant respectivement à 580 et 685°C; le point A_f de l'alliage se situe à 710°C. Différents échantillons ont été chauffés jusqu'à diverses températures T_R du domaine de transformation $M \rightarrow \gamma$, puis refroidis à l'air (40°C/mn); les courbes dilatométriques obtenues (*fig.* 1) permettent de constater en premier lieu l'évolution importante de la température à laquelle débute la transformation martensitique. Le point M_s n'est observé que si la température T_R devient supérieure à 642°C; il évolue alors en fonction de la température croissante de revenu, pour finalement se confondre ($T_R = 720°C$) avec le point M_{s_0} caractérisant l'alliage homogénéisé à température suffisamment élevée en phase γ. Par ailleurs, l'observation des courbes de refroidissement correspondant aux températures de revenu T_R inférieures à 650°C permet de déceler la présence d'une transformation magnétique de l'austénite formée au cours de la réversion partielle. Les structures résultant de ces divers revenus anisothermes sont de deux types selon que la température

maximale de réversion se situe dans le premier ou le second stade de la transformation M $\rightarrow \gamma$. Les structures du premier type (température de réversion T_R comprise entre 620 et 685°C) (*fig.* 2 A) présentent une grande similitude avec le faciès martensitique de l'alliage de départ, préalable-

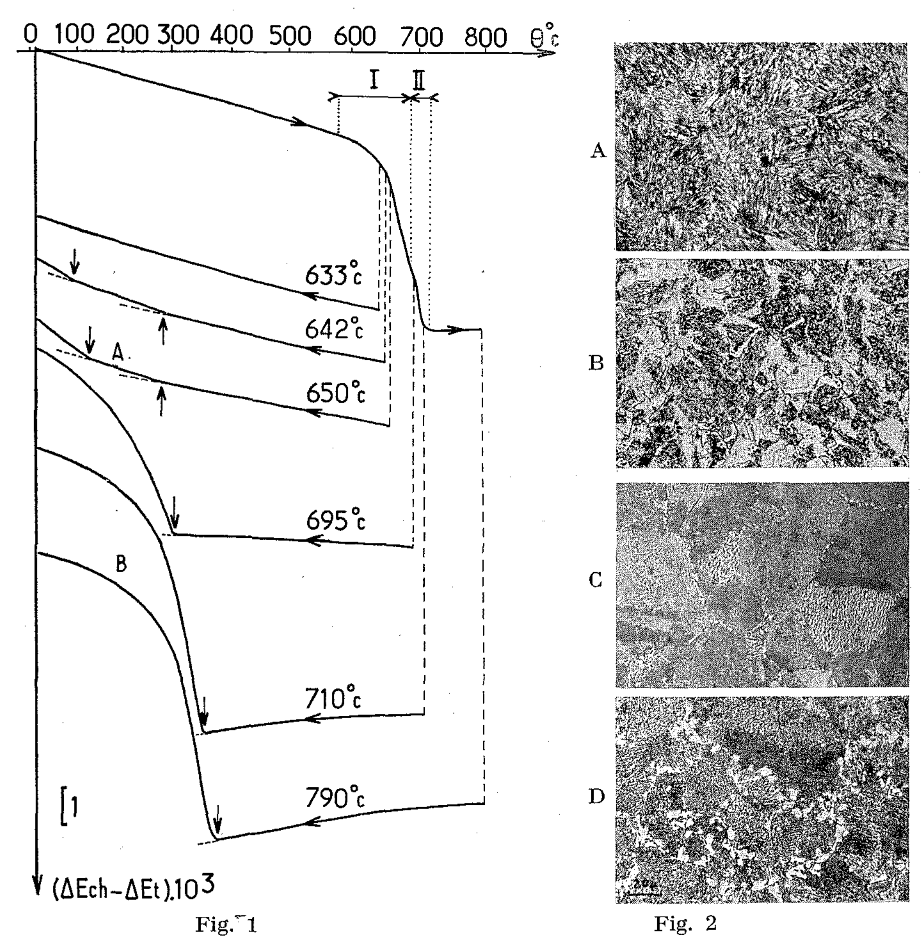


Fig. 1. — Évolution du point M_s lors de revenus interrompus à différentes températures situées dans le domaine de la transformation : M $\rightarrow \gamma$.

Fig. 2. — Structures observées après différents traitements thermiques :
— anisothermes : jusqu'à 650°C (A), ou 790°C (B),
— isothermes à 629°C : d'une durée de 20 h (C) ou de 70 h (D).
(G × 500.)

ment homogénéisé à haute température avant trempe. Par contre, dès que la température T_R atteint 690°C, l'aspect micrographique se modifie progressivement en ce sens qu'il se forme au refroidissement une nouvelle structure martensitique (*fig.* 2 B). Par ailleurs, aucune hétérogénéité de composition en nickel ou en cobalt ne peut être décelée par analyse à la

microsonde électronique sur les échantillons soumis à ces différents traitements thermiques.

Les essais anisothermes précédents ont été complétés par des revenus isothermes effectués à des températures comprises entre 590 et 656°C, c'est-à-dire dans le domaine où s'effectue la première étape de la réversion : les courbes traduisant les contractions isothermes observées diffèrent selon la température de revenu choisie. Ainsi, pour des maintiens isothermes de 20 h à 590 et 625°C, on note une contraction progressive; par contre, lorsque la température de revenu est égale à 656°C, la contraction liée à la formation d'austénite se manifeste très rapidement, l'évolution dimensionnelle de l'alliage étant ensuite pratiquement négligeable. Lors des refroidissements consécutifs à de tels revenus, on observe soit uniquement le point de Curie de la phase austénitique formée (maintien isotherme à 590°C), soit le point de Curie de cette phase suivi d'une transformation martensitique (maintien isotherme à 625°C), soit la transformation martensitique seule (maintien isotherme à 656°C); l'amplitude de la transformation $\gamma \rightarrow M$ demeure toujours inférieure à celle constatée après austénitisation à haute température. De plus, les points M_s relevés restent toujours supérieurs à ceux observés dans le cas des revenus anisothermes similaires. L'évolution particulière des points M_s qui vient d'être évoquée semble traduire l'existence d'une hétérogénéité des titres des divers éléments d'addition de l'alliage. Pour préciser ce dernier point, nous avons effectué des traitements de revenu isotherme à une même température (629°C), de durée comprise entre 30 mn et 70 h, sur des échantillons préalablement homogénéisés à haute température, puis trempés. Les points M_s, ainsi que les points de Curie, obtenus au terme des refroidissements ultérieurs, se situent à des températures croissant en fonction du temps de revenu. Dès que la durée du revenu atteint 20 h, l'examen micrographique (*fig.* 2 C et 2 D) montre qu'il se développe, à l'aplomb des ex-joints de grains austénitiques, une nouvelle phase insensible à l'attaque chimique; l'analyse à la microsonde électronique révèle que cette phase est d'autant plus enrichie en nickel et appauvrie en cobalt que la durée du revenu a été importante.

Pour interpréter l'ensemble des phénomènes précédents, on peut suggérer le mécanisme suivant. Lors des premiers stades de la réversion à vitesse de chauffe lente, il se forme progressivement, aux limites des lattes de martensite, des zones austénitiques plus ou moins enrichies en nickel, d'une épaisseur trop faible pour qu'il soit possible de les mettre directement en évidence par analyse à la microsonde : il est donc logique d'observer des points M_s très abaissés. Cependant, cette augmentation locale du titre en nickel ne saurait être trop grande, et l'austénite ainsi formée est conjointement stabilisée par les contraintes internes liées à la variation de volume spécifique résultant du changement de phase. Au cours du deuxième stade du processus de réversion, il se produit une

coalescence de ces plages austénitiques; ce phénomène ne peut se développer qu'à la faveur de la dissipation de l'excès d'énergie introduit par l'existence des contraintes internes. Leur relaxation permet également à la martensite résiduelle d'évoluer finalement en austénite de façon assez brutale et ce, sans redistribution des éléments d'alliage. Parallèlement, l'activation thermique, qui augmente en fonction de la température, favorise l'homogénéisation des diverses austénites antérieurement formées : ce fait justifie que le point M_s tende, dans les derniers stades de la réversion, vers le point M_{s_0} caractérisant un alliage préalablement traité à haute température en phase γ.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) C. Servant et G. Cizeron, *Mém. scient. Rev. Met.*, 66, nos 7-8, 1969, p. 531.
(2) D. A. Colling, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 2889.
(3) M. Clairet, J.-P. Thévenin et G. Cizeron, *Mém. scient. Rev. Met.*, 1, 1973, p. 23.

Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques, Université Paris-Sud,
Bât. 465,
91405 *Centre d'Orsay.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectrométrie infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse, de l'action du triéthylaluminium sur l'orthosilicate d'éthyle.* Note (*) de Mmes Évelyne Herbeuval et Geneviève Roques, MM. Karel Bujadoux et Jean Néel, présentée par M. Georges Champetier.

En solution dans l'heptane, le triéthylaluminium réagit sur le silicate d'éthyle en formant des éthyléthoxysilanes. L'échange de substituants entre les deux éléments minéraux est d'autant plus rapide que le mélange initial est plus riche en organoaluminique. La transformation est suivie par spectrométrie infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse.

1. Introduction. — Le triéthylaluminium est fréquemment associé aux dérivés des métaux de transition pour constituer des amorceurs de polymérisation. C'est ainsi que nous avons eu recours au système que forment le triéthylaluminium et l'orthotitanate de *n*-butyle pour provoquer la polymérisation des pentadiènes-1.3 [(1) à (3)].

Cette activité catalytique est généralement attribuée (4) à la présence de centres actifs résultant en partie d'un échange de groupements entre les deux éléments minéraux. Toutefois, à cause de l'instabilité des composés organotitaniques, il n'existe pas de preuves expérimentales indiscutables en faveur de ce mécanisme. C'est pourquoi nous avons entrepris d'établir la vraisemblance du processus envisagé en remplaçant le titane (élément IV *a*) par le silicium (IV *b*), ce qui nous a conduits à étudier le comportement du triéthylaluminium en présence d'orthosilicate d'éthyle. La liaison Si—C étant très stable, on n'éprouve en effet aucune difficulté à caractériser par spectrométrie infrarouge et à doser par chromatographie en phase gazeuse les éthoxysilanes qui se forment intermédiairement.

2. Résultats expérimentaux. — Les essais ont été effectués en opérant, à température ambiante, sur des solutions dans le *n*-heptane. La concentration initiale en dérivé silicique (orthosilicate d'éthyle ou éthoxyéthylsilanes pris comme composés de référence) a été invariablement fixée à 0,07 mole.l^{-1} et l'organoaluminique a été introduit dans le mélange de façon à réaliser des systèmes ternaires correspondant à différents rapports molaires Al/Si.

Le triéthylaluminium, le silicate d'éthyle et l'éthyltriéthoxysilane sont des réactifs purs commerciaux. Le diéthyldiéthoxysilane $Si(Et)_2(OEt)_2$ et l'éthoxydiéthylaluminium $AlEt_2(OEt)$ ont été synthétisés et purifiés par des méthodes déjà connues [(5), (6)].

2.1. *Étude par spectrométrie infrarouge.* — Après avoir tracé les spectres de solutions qui ne contenaient que du silicate d'éthyle ou du triéthylaluminium, nous avons étudié l'absorption des mélanges ternaires.

On constate alors que les densités optiques des deux solutés ne s'additionnent pas simplement et qu'il apparaît au contraire de nouveaux maximums qui peuvent être interprétés en considérant l'existence de liaisons Si—C et C—O—Al.

Il nous a été possible de préciser cette attribution (tableau) par comparaison avec les spectres infrarouges des éthoxyéthylsilanes dont nous disposions et en tenant compte des données bibliographiques [(7) à (10)].

TABLEAU

Fréquence d'absorption reconnue dans le système ternaire étudié (cm^{-1})	Attribution	Fréquence d'absorption reconnue dans les composés de référence (cm^{-1})	Composés de référence
1240 ép.	δ (—CH_2—Si)	1240	Si $(OEt)_3Et$ Si $(OEt)_2Et_2$
1057 (F)	ν_{as} (C—O—Al)	1054	Al $(OEt)Et_2$
1004 (m)	ν_{as} (C—O—(Si—C))	1010	Si $(OEt)_3Et$ Si $(OEt)_2Et_2$
884 (F)	ν_s (C—O—Al)	894	Al (OEt) Et_2
735 (F)	ν (Si—C)	750	Si $(OEt)_3Et$ Si $(OEt)_2Et_2$

ν : mouvement d'élongation; δ : mouvement de déformation (*s* : symétrique, *as* : asymétrique).

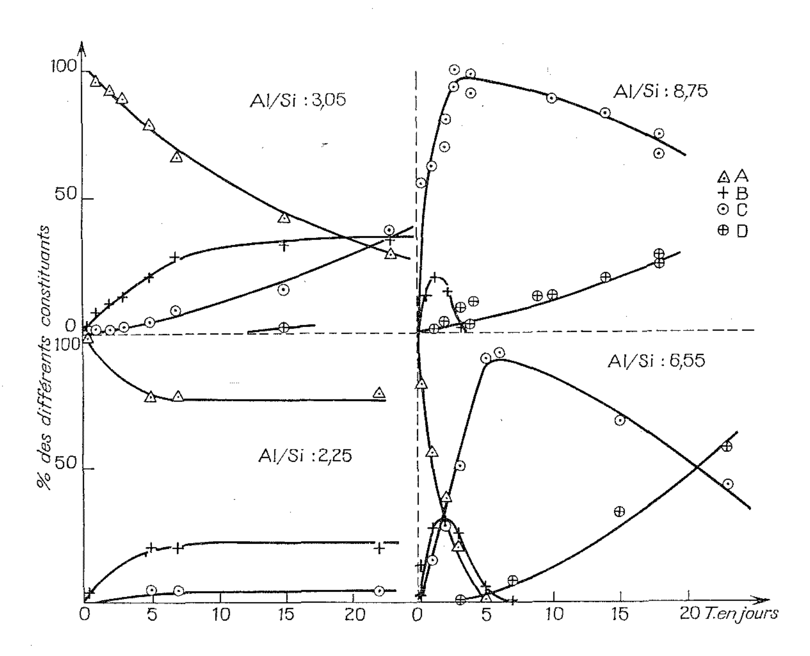
ép. : épaulement; m : moyenne intensité; F : forte intensité.

On peut conclure de ces observations qu'il y a effectivement échange de substituants entre l'orthosilicate et l'organoaluminique. Il est possible qu'il se forme intermédiairement un complexe entre les deux réactifs. En effet, la bande d'absorption qui est attribuée au mouvement d'élongation symétrique C—O—Al ne correspond pas exactement à la même fréquence lorsqu'elle est observée dans le mélange réactionnel (884 cm^{-1}) ou dans une solution de diéthyléthoxyaluminium (894 cm^{-1}). La transformation commence donc vraisemblablement par une attaque électrophile de l'atome d'aluminium sur un atome d'oxygène lié au silicium.

2.2. *Étude par chromatographie en phase gazeuse.* — Comme précédemment nous avons commencé par étudier les comportements respectifs du triéthylaluminium, de l'orthosilicate et des éthoxyéthylsilanes pris isolément. Dans les conditions où nous avons opéré, les organoaluminiques se décomposent en libérant de l'éthane. Au contraire, les silanes sont détectés sans difficulté; ils s'éluent dans l'ordre de leurs températures d'ébullition, lesquelles se situent dans un intervalle relativement étroit

(150 à 160°). D'une façon générale le point d'ébullition et le temps de rétention s'abaissent régulièrement quand on passe progressivement de l'orthosilicate au tétraéthylsilane.

La chromatographie en phase gazeuse permet donc de suivre, en fonction du temps, l'évolution des proportions relatives (évaluées en fraction molaire par rapport à l'ensemble des molécules siliciques) des quatre



Évolution, en fonction du temps,
des proportions relatives des différents éthyléthoxysilanes de formule $Si(Et)_n(OEt)_{4-n}$.

A ($n = 0$); B ($n = 1$); C ($n = 2$); D ($n = 3$).

Abscisse : Temps en jours.
Ordonnée : Fraction molaire par rapport à l'ensemble des molécules siliciques.

constituants qui sont dosés facilement, à savoir l'orthosilicate d'éthyle (A), le triéthoxyéthylsilane (B), le diéthoxydiéthylsilane (C) et l'éthoxytriéthylsilane (D).

Les expériences ont été faites avec des mélanges caractérisés par des rapports molaires Al/Si différents; les résultats obtenus sont représentés sur la figure. Le transfert de substituants se manifeste nettement lorsque le rapport Al/Si est supérieur à 2. On observe, en effet, la formation progressive de B et C aux dépens de A. Dans les mélanges plus riches en organoaluminique (Al/Si = 6 à 9) le phénomène s'accélère et l'échange se poursuit jusqu'au dérivé trisubstitué D. On constate la disparition rapide de A

alors que les proportions relatives des intermédiaires B et C passent respectivement par des maximums pour des durées de contact qui dépendent de la valeur du rapport Al/Si.

Cette observation peut être éventuellement rapprochée du fait que certains catalyseurs complexes obtenus avec du triéthylaluminium présentent une activité optimale quelque temps après le mélange des réactifs.

COMMENTAIRE DES RÉSULTATS. — Nos expériences montrent que le triéthylaluminium réagit, en solution dans l'heptane, avec l'orthosilicate d'éthyle. A température ordinaire, il se produit un échange de substituants entre les deux éléments minéraux, qui conduit à la formation de diéthyléthoxyaluminium et de divers éthoxyéthylsilanes.

Complémentairement, nous avons pu nous assurer que dans les mêmes conditions, le diéthyléthoxyaluminium est inerte vis-à-vis de l'orthosilicate d'éthyle.

Il en résulte que le triéthylaluminium est alors la seule espèce électrophile active et que l'on peut donc globalement représenter les transformations observées par l'équation générale :

$$AlEt_3 + SiEt_n(OEt)_{4-n} \rightarrow AlEt_2OEt + SiEt_{n+1}(OEt)_{3-n} \qquad (n = 0, 1, 2, 3).$$

(*) Séance du 26 février 1973.

(1) K. BUJADOUX, J. JOZEFONVICZ et J. NÉEL, *Eur. Polym. J.*, 6 (9), 1970, p. 1233.
(2) R. CLÉMENT, K. BUJADOUX, J. JOZEFONVICZ et J. NÉEL, *Eur. Polym. J.* (à paraître).
(3) R. CLÉMENT, K. BUJADOUX, J. JOZEFONVICZ et J. NÉEL, *Eur. Polym. J.* (sous presse).
(4) M. TAKEDA, K. IIMURA, Y. NOZAWA, N. HISATOME et N. KOIDE, *J. Polym. Sci.*, C 23, 1968, p. 741; G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, *Chem. Ingr. Tech. Dtsch.*, 43, n° 16, 1971, p. 906-914.
(5) A. V. GROSSE et J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 106.
(6) H. J. EMELEUS et S. R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1592.
(7) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen and Co., L. T. D., 1958.
(8) E. G. HOFFMANN et G. SCHOMBURG, *Advances in molecular spectroscopy*, 2, 1962, p. 804.
(9) A. L. SMITH, *Spectrochimica Acta*, 19 (6), 1963, p. 849.
(10) H. KRIEGSMANN, *Z. Electrochemie*, 61, 1957, p. 1088.

Laboratoire
de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul de l'énergie de solvatation dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. Application à l'étude de l'influence de la substitution sur les constantes de dissociation des acides benzoïques substitués.* Note (*) de MM. **Alain Botrel** et **Claude-Roger Guerillot**, transmise par M. Fernand Gallais.

Le calcul de l'énergie de solvatation, indispensable en particulier pour l'interprétation des forces acides, est possible à partir des résultats obtenus dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. La procédure de calcul utilisée est appliquée à la série des acides benzoïques para et méta substitués.

L'interprétation théorique des forces acides a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Nous suivrons ici l'analyse faite par R. Daudel ([1]). Notre propos est l'évaluation des quantités D_{H}^{X} (pK), c'est-à-dire des variations avec la substitution du pK des acides benzoïques substitués, en posant

$$(1) \qquad D_{H}^{X}(pK) = pK_X - pK_H = -\rho\sigma_X = -\frac{1}{2{,}303\,RT}[D_{H}^{X}(\Delta W_1) + D_{H}^{X}(\Delta W_2)],$$

expression dans laquelle ΔW_1 représente la variation d'énergie électronique $\Delta W_{\text{él}}$ quand on passe de la molécule à l'ion ([2]) et ΔW_2 la variation d'énergie de solvatation d'origine électrostatique ([1]) écrite sous la forme proposée par Hoijtink et coll. [([3]) à ([6])] (pour un milieu de constante diélectrique D) :

$$(2) \qquad W_{\text{solv}} = -\left[\sum_r \frac{Q_r^2}{2\,R_r} + \sum_r \sum_{s>r} \frac{Q_r\,Q_r}{R_{rs}}\right]\left(1 - \frac{1}{D}\right).$$

La méthode de Hückel généralisée ou méthode E. H. T. ([7]) nous fournit les charges nettes Q_r et sa mise en œuvre suppose la connaissance des positions des atomes et donc des distances R_{rs}.

Le rayon effectif R_r correspond, dans la théorie de Born, au rayon de la cavité sphérique contenant le $r^{\text{ième}}$ ion, cavité dont la création dans le diélectrique conduit à la variation de l'énergie. Vu dans le cadre d'une méthode quantique comme la méthode E. H. T., cette cavité peut s'assimiler à une sphère dans laquelle on aura une probabilité τ de trouver les électrons appartenant à l'atome considéré (analogie avec la théorie des loges), ce qui permet d'écrire ici :

$$(3) \qquad \tau = 1 - e^{-y}\sum_{N=0}^{2n} \frac{y^N}{N\,!},$$

avec

$$(4) \qquad y = 2\,(\xi_r^0 + k\,Q_r)\,R_r^0.$$

TABLEAU I

	Forme neutre		Forme ionisée
Oxygène carbonylique	H_{ii} (2 s) = — 29,800 eV H_{ii} (2 p) = — 12,800 eV ([12])	Valeurs moyennes →	H_{ii} (2 s) = — 31,050 eV H_{ii} (2 p) = — 13,800 eV
Oxygène hydroxylique	H_{ii} (2 s) = — 32,300 eV H_{ii} (2 p) = — 14,800 eV ([10])		

TABLEAU II

X	$\Delta W_{él}$ (eV)	W_{solv} (eV)	ΔW_T (eV)	$D_{II}^X (\Delta W_{él})$ (eV)	$D_{II}^X (\Delta W_{solv})$ (eV)	$D_{II}^X (\Delta W_T)$ (eV)	σ_X
H.......	3,8716	—1,0636	2,8080	0	0	0	0
p-NO_2...	3,8784	—0,9311	2,9473	0,0068	0,1325	0,1393	0,79
p-NH_2...	3,8614	—1,1773	2,6841	—0,0102	—0,1137	—0,1239	—0,66
p-OH....	3,8633	—1,0728	2,7905	—0,0083	—0,0092	—0,0175	—0,35
p-CN....	3,8785	—0,9638	2,9147	0,0069	0,0998	0,1067	0,68
p-F......	3,8706	—1,0257	2,8449	—0,0010	0,0379	0,0369	0,08
p-Cl.....	3,8711	—1,0663	2,8048	—0,0005	—0,0027	—0,0032	0,23
p-Br.....	3,8697	—1,0845	2,7852	—0,0019	—0,0209	—0,0228	0,23
m-NO_2...	3,8789	—0,9540	2,9249	0,0073	—0,1096	0,1169	0,71
m-NH_2...	3,8799	—1,1033	2,7766	0,0083	—0,0397	—0,0314	—0,15
m-OH...	3,8794	—1,0575	2,8219	0,0078	0,0061	0,0139	0,08
m-CN....	3,8794	—0,9728	2,9066	0,0078	0,0908	0,0986	0,62
m-F.....	3,8798	—1,0236	2,8562	0,0082	0,0400	0,0482	0,35
m-Cl.....	3,8776	—1,0440	2,8336	0,0060	0,0196	0,0256	0,37
m-Br....	3,8769	—1,0550	2,8219	0,0053	0,0086	0,0139	0,39

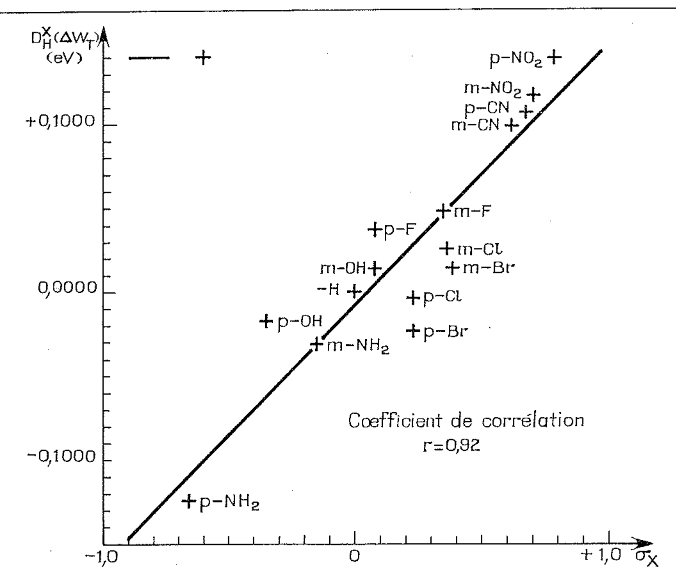
L'équation (3) permet, pour la probabilité τ fixée [$\tau = 0,95$ en accord avec les valeurs choisies par R. Daudel et coll. ([8])] de déterminer une série de valeurs de y pour les différentes couches (n) et d'en déduire [équation (4)] la valeur du rayon effectif R_r correspondant, en fonction de l'exposant de Slater de l'atome neutre (ξ_r^0) et de la charge Q_r effective de celui-ci (avec k, constante d'écran égale à 0,30 pour $n = 1$ et 0,35 pour les autres valeurs de n).

Enfin, nous avons vu ([9]) que la comparaison entre moments dipolaires calculés et expérimentaux permet d'affirmer, qu'en première approximation, la méthode E. H. T. fournit un diagramme de charges nettes homothétiques du diagramme réel à un facteur 0,43 près, ce qui nous oblige à modifier les formules (2) et (4) pour en tenir compte :

$$(5) \qquad W_{solv} = -\,0,18 \left[\sum_r \frac{Q_r^2}{2\,R_r} + \sum_r \sum_{s>r} \frac{Q_r\,Q_s}{R_{rs}} \right] \left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

$$(6) \qquad y = 2\,(\xi_r^0 + 0,43\,k\,Q_r)\,R_r^0.$$

La méthode E. H. T. [([7]), ([10]), ([11])] appliquée à la série des acides benzoïques substitués avec, pour les paramètres des groupements carboxylique et carboxylate, les valeurs réunies dans le tableau I, conduit aux résultats regroupés dans le tableau II.



Certains auteurs ont tenté d'établir une relation linéaire entre les quantités σ_X (constantes de Hammett) et D_{II} ($\Delta W_{él}$). L'examen des colonnes 4 et 7 du tableau II nous montre que si les résultats sont acceptables pour la série para (coefficient de corrélation = 0,97), il est impossible de parler de corrélation dans le cas de la série méta. Un tel résultat ne doit pas surprendre. En effet, il est bien connu que la dissociation d'un acide faible dépend dans une large mesure du solvant. Si l'on tient compte de la variation d'énergie de solvatation ΔW_{solv} et que l'on cherche une relation linéaire entre les quantités σ_X et $D_X^{II}(\Delta W_{él} + \Delta W_{solv}) = D_X^{II}(\Delta W_T)$, l'examen des colonnes 6 et 7 du tableau II et de la figure 1 nous montre que les résultats sont maintenant acceptables pour l'ensemble des substituants quelles que soient leurs positions, para ou méta.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) R. Daudel, *Théorie quantique de la réactivité chimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1967.
(2) C. R. Guérillot, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 1039.
(3) G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. Van der Meij et W. P. Weijland, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 487.
(4) F. Peradejordi, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 393.
(5) O. Chalvet et I. Jano, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1867.
(6) I. Jano, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 103.
(7) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.
(8) C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel et P. Kottis, *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1972, p. 93.
(9) A. Botrel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 339.
(10) J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 420.
(11) R. Hoffmann, G. Zeiss et G. W. Van Dine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1485.
(12) A. Botrel et C. R. Guérillot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 839.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes,
148, *avenue du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

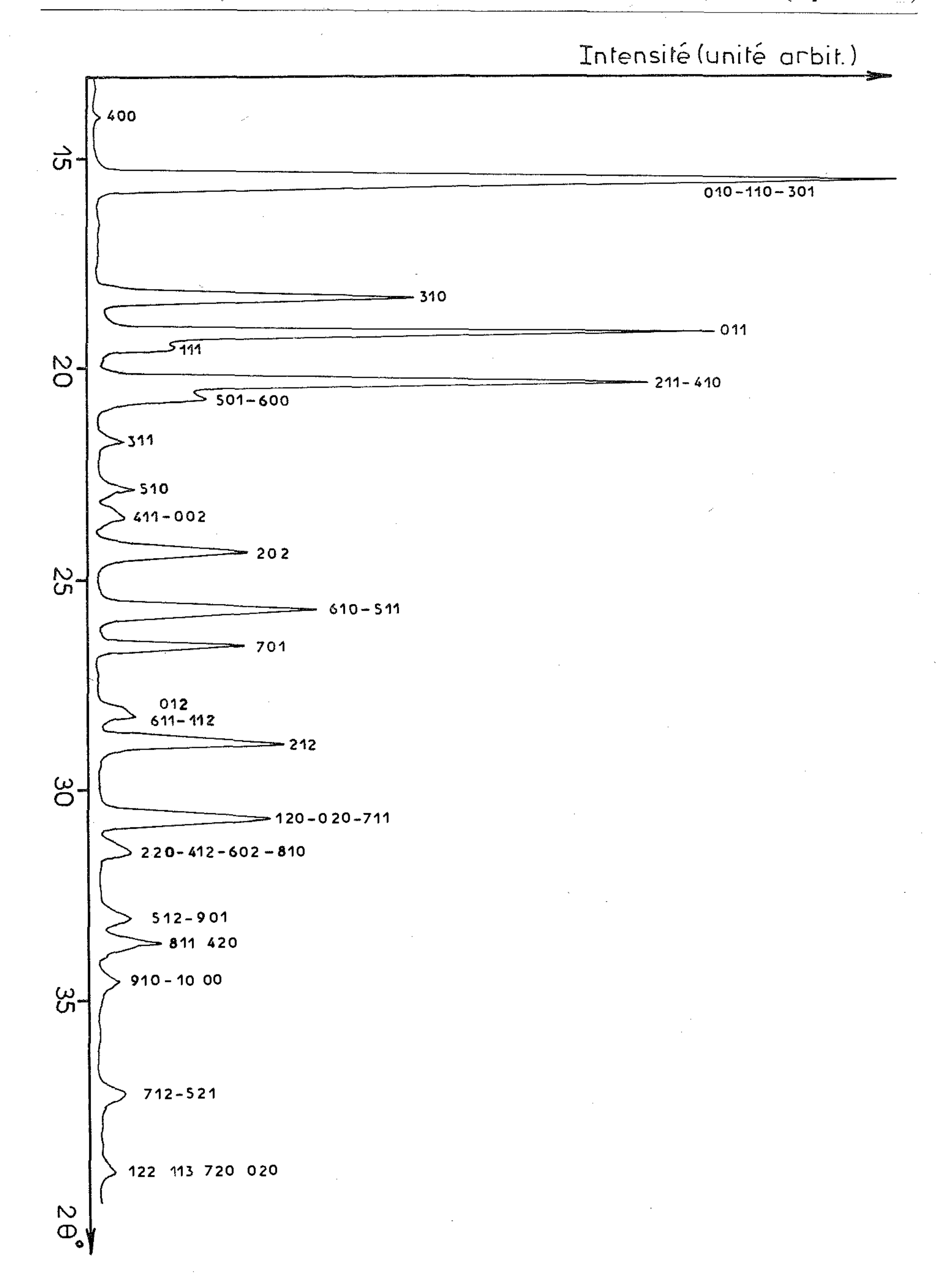
CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination du réseau cristallin du toluène α.* Note (*) de M. **Louis Bosio**, Mme **Janine Bruneaux-Poulle**, MM. **André Defrain** et **Michel Dupont**, présentée par M. Jean Wyart.

Une étude cristallographique effectuée sur des monocristaux et sur des poudres montre que la forme stable α du toluène fondant à — 95°C cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants : $a = 25{,}97$ Å, $b = 5{,}86$ Å et $c = 7{,}56$ Å.

Lorsque le toluène liquide est refroidi, la cristallisation peut ne pas se produire et l'on obtient une phase solide amorphe; cet état solide peut aussi être atteint par condensation de la vapeur sur un support maintenu à basse température (1). Au cours du réchauffement du toluène amorphe ainsi obtenu, deux types de cristallisation peuvent être observés par analyse thermique différentielle ou par diffraction des rayons X : on obtient soit la forme métastable β fondant à — 119°C (2), soit la forme stable α dont la température de fusion est — 95°C. Pour tenter d'interpréter le mécanisme de la cristallisation du toluène, il était indispensable de connaître l'arrangement moléculaire dans chacune de ces variétés; nous avons commencé cette étude par la détermination des données cristallographiques de la forme stable α.

A notre connaissance, les seuls travaux concernant la structure du toluène α sont ceux de Biswas et Sirkar (3) : à partir de diagrammes de Debye-Scherrer effectués à — 180°C, ces auteurs ont proposé une maille orthorhombique dont les paramètres sont $a = 7{,}338$ Å, $b = 8{,}606$ Å et $c = 9{,}20$ Å, et avancé l'hypothèse du groupe spatial C_{2v}^{7} ($P\,mn\,2_1$). Cependant, de nombreuses expériences de diffraction des rayons X réalisées dans une chambre Debye-Scherrer ou avec un diffractomètre nous ont montré que toutes les raies de diffraction ne pouvaient être indexées à partir des paramètres donnés par Biswas et Sirkar et nous avons été amenés à reconsidérer le réseau cristallin de cette phase.

Des monocristaux de toluène α ont été préparés selon une technique comparable à celle décrite par Renaud et Fourme (4) : la croissance d'un germe, contenu dans un capillaire de Lindemann de 0,5 mm de diamètre placé sur la tête goniométrique d'une chambre de diffraction, est effectuée à — 120°C à la vitesse de 1 mm/h. Nous avons réalisé successivement avec le même monocristal d'orientation quelconque un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg à partir desquels il est possible de construire une projection cotée du réseau réciproque (5). Les paramètres ainsi déterminés ont été affinés grâce à des enregistrements de diagrammes de poudre réalisés sur un diffractomètre; afin d'examiner l'influence des orientations préférentielles, le toluène α a été préparé directement en déposant la vapeur sur un support maintenu à — 140°C



ou par réchauffement d'un dépôt amorphe obtenu par condensation de la vapeur à — 195°C. A titre d'exemple, la figure donne la reproduction d'un diffractogramme enregistré jusqu'à l'angle $2\theta = 40°$, à — 195°C, avec le rayonnement K_α du cuivre.

L'ensemble de ces mesures confirme que le toluène α cristallise bien dans le système orthorhombique; par contre les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés sont, à — 195°C :

$$a = 25,97 \pm 0,04 \text{ Å}, \quad b = 5,86 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 7,56 \pm 0,01 \text{ Å}$$

et diffèrent notablement de ceux indiqués par Biswas et Sirkar. On ne peut expliquer cette divergence que par l'insuffisance des informations obtenues par ces auteurs qui ne disposaient que de clichés de Debye-Scherrer : la présence d'un très grand nombre de raies et leur superposition à certains angles de diffraction rendaient difficile la détermination du réseau cristallin à partir des seules données des diagrammes de poudre.

La masse volumique de la phase solide stable du toluène étant égale à 1,061 g/cm^3 (3), la maille contient 8 molécules; les conditions d'extinction ($h\,0\,l$ avec $l + h = 2\,n$), observées sur un millier de réflexions indexées, laissent le choix entre deux groupes spatiaux : le groupe P $mn\,2_1$ où l'unité asymétrique comporterait deux cycles distincts et le groupe centré P mmn. La détermination de la structure de cette forme solide à partir des intensités intégrées, mesurées sur les diagrammes de Weissenberg, est actuellement en cours.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) J. Bruneaux-Poulle, A. Defrain et N. T. Linh, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 71.
(2) A. Defrain, M. Dupont, M. Jamet et N. T. Linh, *Comptes rendus*, 267, Série C, 1968, p. 1642.
(3) S. G. Biswas et S. C. Sirkar, *Ind. J. Phys.*, 31, 1957, p. 141.
(4) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.
(5) A. Guinier et Mme Regourd, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 83, 1960 p. XXXVII.

Groupe de Recherche
« Physique des Liquides et Électrochimie »
du C. N. R. S.,
associé à l'Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'ester méthylique du dipeptide* L-*pyroglutamyl* - L-*histidine*. Note (*) de M. **Michel Cotrait** et Mme **Michèle Allard**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude conformationnelle de l'ester méthylique du L-pyroglutamyl - L-histidine dipeptide initial des hormones hypothalamiques TRF et LRF, est une étape utile dans l'élucidation des relations entre structure et activité biologique. La synthèse chimique et la structure cristalline de ce composé ont été réalisées en relation avec les études physicochimiques du TRF et de ses dérivés [(1), (2), (3)].

Des cristaux de dipeptide ont été obtenus par évaporation lente à 30°C de solutions dans le méthanol. Ils appartiennent au système orthorhombique, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$:

$$a = 20{,}596\ \text{Å},\quad b = 13{,}370\ \text{Å},\quad c = 5{,}093\ \text{Å},\quad Z = 4,\quad d_{\text{calc}} = 1{,}327.$$

Les intensités d'environ 1400 réflexions indépendantes ont été mesurées grâce à un diffractomètre automatique « Siemens » avec λ CuK_α et un angle de Bragg maximal de 60°.

Détermination de la structure. — La structure cristalline a été résolue en utilisant successivement la méthode d'addition symbolique (4)

Tableau I

Paramètres de positions et d'agitation thermique ($\times 10^5$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
O (1)..	41626 (27)	71660 (28)	56622 (104)	680	487	7756	2244	483	188
C (2)..	40177 (29)	65356 (31)	73377 (121)	387	357	5318	509	86	121
C (3)..	34466 (33)	65479 (39)	91472 (171)	413	559	7648	723	140	350
C (4)..	34126 (26)	55302 (35)	103210 (134)	274	555	5966	− 40	524	74
C (5)..	40949 (21)	51040 (28)	99089 (88)	258	316	2830	128	− 17	− 17
N (6)..	43652 (19)	57400 (24)	78549 (80)	300	304	3558	457	248	7
C (7)..	40848 (21)	40105 (29)	90785 (90)	230	368	2770	266	− 5	4
O (8)..	40567 (21)	37670 (22)	67792 (62)	541	419	2099	26	− 29	−126
N (9)..	40952 (20)	33698 (25)	110459 (76)	361	328	2582	191	79	37
C (10).	40161 (21)	22930 (26)	105886 (81)	250	289	2462	69	53	42
C (11).	43067 (23)	17145 (29)	128712 (92)	306	309	2951	− 33	−164	10
C (12).	42771 (20)	6000 (29)	125834 (86)	215	372	2769	189	−191	7
N (13).	45456 (19)	1244 (25)	104528 (80)	280	354	3727	198	114	43
C (14).	44690 (24)	−8344 (30)	109304 (109)	284	341	4707	213	84	55
N (15).	41668 (19)	−9953 (24)	132238 (89)	303	316	4231	759	− 57	− 61
C (16).	40377 (24)	− 780 (31)	143068 (100)	278	398	3223	266	27	21
C (17).	32977 (24)	20632 (35)	102664 (104)	241	545	4176	− 538	190	78
O (18).	31769 (18)	14321 (29)	84264 (101)	268	897	7439	−1450	−277	−192
C (19).	24963 (34)	12173 (56)	79000 (199)	320	1309	9838	− 686	−847	−447
O (20).	28945 (23)	24391 (57)	115215 (178)	258	2742	16478	−8543	655	33

et celle des multisolutions ([5]). L'affinement de la structure avec l'ensemble des atomes en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit à un facteur de reliabilité R = 0,061 après introduction des atomes d'hydrogène. Les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique des atomes C, N, O sont dans le tableau I.

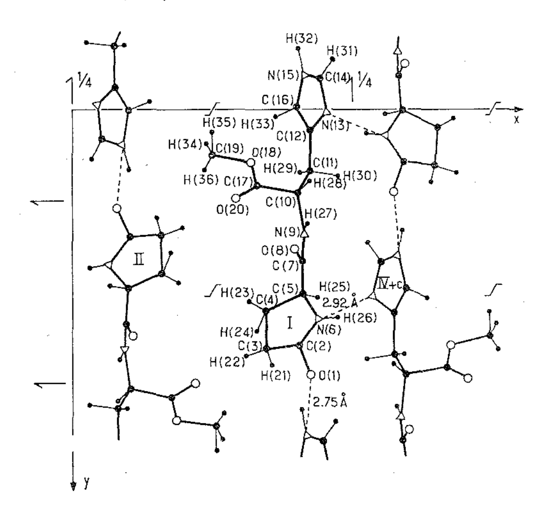


Fig. 1

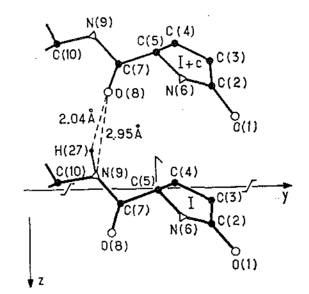


Fig. 1 *bis*

Le groupe terminal —$COOCH_3$ est caractérisé par une agitation thermique très élevée. Les longueurs et angles de liaisons sont en bon accord avec ceux habituellement observés.

TABLEAU II

Distances interatomiques (en Å) *et écart-types*

O (1)—C (2)...	1,236 (7)	C (7) —O (8)....	1,217 (6)	C (14)—N (15)...	1,341 (7)
C (2)—C (3)...	1,494 (8)	C (7) —N (9) ...	1,318 (6)	N (15)—C (16)...	1,371 (6)
C (3)—C (4)...	1,488 (8)	N (9) —C (10)...	1,467 (5)	C (12)—C (16)...	1,355 (6)
C (4)—C (5)...	1,531 (7)	C (10)—C (11)...	1,519 (6)	C (10)—C (17)...	1,520 (7)
C (5)—N (6)...	1,459 (6)	C (11)—C (12)...	1,498 (6)	C (17)—O (18)...	1,285 (8)
C (2)—N (6)...	1,309 (6)	C (12)—N (13)...	1,374 (6)	O (18)—C (19)...	1,456 (10)
C (5)—C (7)...	1,522 (6)	N (13)—C (14)...	1,314 (5)	C (17)—O (20)...	1,182 (9)

Interactions moléculaires. — Les projections de la structure parallèlement aux axes Oz et Ox sont représentées sur les figures 1 et 1 *bis*. La cohésion cristalline est essentiellement assurée par les liaisons hydrogène intermoléculaires suivantes :

1. Liaison NH...O=C assez faible de 2,95 Å (N—H...O = 149°) entre les groupes peptidiques appartenant à deux molécules superposées suivant Oz (voir *fig.* 1 *bis*).

2. Liaison NH...O=C nettement plus forte de 2,75 Å (N—H...O = 158°) entre le NH du cycle imidazole et le C=O du cycle pyrrolidone.

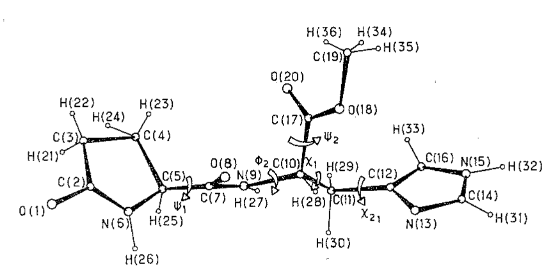


Fig. 2

3. Liaison NH...N de 2,92 Å (N—H...N = 142°) entre le NH du cycle pyrrolidone et l'azote du cycle imidazole.

Tous les centres accepteurs ou donneurs de proton sont engagés dans des liaisons hydrogène confirmant ainsi les conclusions de l'étude infrarouge [3]. Ces liaisons hydrogène donnent naissance à des feuillets doubles parallèlement au plan yOz. Les interactions entre feuillets sont faibles et relèvent des forces de Van der Waals.

Conformation de la molécule. — La molécule du dipeptide est représentée sur la figure 2. La conformation est entièrement définie par les angles de rotation ψ_1, φ_2, ψ_2, χ_1 et χ_{2_1}. Les valeurs de ces angles sont les suivantes [12] :

$$\psi_1 = 115°, \quad \varphi_2 = -85°, \quad \psi_2 = 139°, \quad \chi_1 = 183°, \quad \chi_{2_1} = 55°.$$

L'angle ψ_1 du résidu pyroglutamyle est assez différent pour les formes L de l'acide [10] et de la N-méthylamide [11] où il vaut respectivement — 165 et 169°. L'angle ψ_2 du résidu histidyle est proche de celui trouvé par le calcul conformationnel pour la molécule de TRF isolée : $\psi_2 = 120°$ [1]. L'angle φ_2 par contre est assez différent : $\varphi_2 = -140°$; il se rapproche toutefois de l'une des deux valeurs obtenues par RMN dans le diméthyl sulfoxyde et la pyridine : $\varphi = -150$ et $-90°$ [[2], [3]]. A l'état cristallin l'angle φ a été mesuré seulement dans la N-acétylhistidine qui possède deux molécules indépendantes de conformation différente, avec $\varphi = -152$ et $-80°$ respectivement [6].

En ce qui concerne la chaîne latérale, l'angle χ_1 est très voisin de celui déterminé par le calcul pour le TRF : 170° [1]. L'étude par RMN dans D_2O prévoit deux géométries définies par $\chi_1 = 150°$, 330° pour le TRF et 180°, 300° pour l'ester étudié [3]. Dans les structures cristallines de type ionique de l'histidine [[7], [7bis]], de ses chlorhydrates [[8], [9]] et de la N-acétyl-histidine [6], l'angle χ_1 est voisin soit de 70° [[6], [8]], soit de 300° [[6], [7], [9]]. Quant à l'angle χ_{21} il est proche de 60°, comme cela est observé à l'état cristallin lorsque le noyau imidazole n'est pas protoné [[7], [7bis]] alors qu'il reste compris entre — 72 et — 119° dans le cas contraire [[6], [8], [9]]. Le calcul prévoit que pour la molécule de TRF, la conformation la plus favorisée correspond à $\chi_{21} = 100°$ [1].

En résumé, l'examen des différents résultats expérimentaux et théoriques montre l'existence de plusieurs conformations qui dépendent probablement de l'environnement moléculaire.

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) J. Belle, M. Montagut et A. M. Bellocq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 471.

(2) J. C. Boilot, B. Clin, A. M. Bellocq et B. Lemanceau, *Comptes rendus*, 276, Série C, 1973, p. 217.

(3) J. C. Boilot, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1972, n° C. N. R. S.-AO 7468.

(4) I. L. Karle et J. Karle, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1969.

(5) G. Germain, S. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.

(6) I. J. Kistenmacher, D. J. Hunt et E. Marsh, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 3352.

(7) J. J. Madden, F. L. Mac Gandy et N. C. Seeman, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2377.

(7bis) J. J. Madden, E. L. Mac Gandy et N. C. Seeman, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2382.

(8) K. Oda et M. Koyama, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 639.

(9) I. Benett, C. M. Davidson, M. M. Harding et E. Morelle, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1722.

(10) V. Patthabhi et K. Venkatesan, *Cryst. Struct. Comm.*, 1, 1972, p. 87.

(11) A. Aubry, M. Marraud, J. Protas et J. Néel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1378.

(12) I. U. P. A. C.-I. U. B. Commission on biochemical Nomenclature, *J. Mol. Biol.*, 52, 1970, p. 1-17.

Laboratoire de Cristallographie,
Centre de Recherches Paul Pascal,
Faculté des Sciences,
Université de Bordeaux I,
351, *Cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration de dérivés stilbéniques α-substitués et styréniques β-substitués par le peroxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de composés nitrés α, β-substitués.* Note (*) de MM. **Jean-Christophe Doré** et **Claude Viel**, présentée par M. Henri Normant.

La nitration directe par le peroxyde d'azote, des β-alcoyl β-nitrostyrènes, ainsi que celle des dérivés stilbéniques α-substitués, a conduit aux composés β-nitrés correspondants avec d'excellents rendements. Les acides stilbène α-carboxyliques et leurs esters donnent les α, β-dinitrostilbènes correspondants par un mécanisme qui est discuté.
L'action des réactifs nucléophiles sur les α, β-dinitrostilbènes substitués conduit, toujours avec d'excellents rendements, à la substitution d'un des deux groupes —NO_2 par le nucléophile considéré.
La stéréochimie des différents dérivés nitrés obtenus a été déterminée par spectroscopie RMN et ultraviolette.

Nous avons montré [1] que la méthode de nitration directe du β-nitrostyrène [2] et du cinnamonitrile [3] par le peroxyde d'azote peut être généralisée à tous les dérivés styréniques ayant une double liaison caractérisée par la présence d'un groupement électro-attracteur porté par le carbone éthylénique en β par rapport au noyau aromatique.

Les dérivés obtenus sont des β-nitrostyrènes porteurs d'un second groupement électro-attracteur géminé avec —NO_2 sur leur carbone β; ils résultent de l'addition de deux molécules de peroxyde d'azote à la double liaison éthylénique activée du dérivé styrénique de départ, suivie de l'élimination spontanée d'une molécule d'acide nitreux.

Nous avons pensé que cette méthode serait susceptible d'être appliquée avec succès et sélectivité aux composés stilbéniques porteurs d'un groupement électro-attracteur, ainsi qu'aux β-nitrostyrènes déjà substitués en β.

Dans ce type de composés, le dérivé intermédiairement formé lors de l'addition du peroxyde d'azote à la double liaison éthylénique ne peut perdre une molécule d'acide nitreux qu'en conduisant au stilbène α-nitré β-substitué ou à l'α, β-dinitrostyrène β-substitué correspondant.

Notre hypothèse de travail s'est trouvée vérifiée.

Ainsi, la nitration de l'α-nitrostilbène (E) **1** a conduit, avec des rendements quasiment quantitatifs, à l'α, β-dinitrostilbène (Z) **2**.

On obtient également ce composé avec des rendements de l'ordre de 80 %, par nitration directe de l'acide stilbène α-carboxylique (E) **3**, dans les mêmes conditions. En effet, dans le cas des acides stilbène α-carboxyliques **3** et de leurs esters **4**, nous n'avons pas isolé l'acide ou l'ester β-nitré correspondant **5** comme nous le pensions mais, par suite d'une décarboxylation spontanée suivie d'une réaddition de peroxyde d'azote et de

l'élimination d'une molécule d'acide nitreux dans le cas de l'acide, par suite de ces mêmes réactions précédées d'une hydrolyse dans le cas de l'ester, nous n'avons obtenu que l'α, β-dinitrostilbène (Z) **2**, accompagné de diphényl-1.2 dinitro-1.2 éthane *méso* **6**, dans le cas de l'ester. Les rendements en dérivé **2** sont voisins de 40 %, alors que pour **6**, ils sont de l'ordre de 20 %.

$\overline{Nu} = NH_3$, $R-NH_2$, $R'-NH-R''$, RSH

(*) Isolé pour certains substituants.

Au départ des α-phénylcinnamonitriles (E) **7**, on isole, selon la nature des substituants R_1 et R_2 et leur position, soit le dérivé dinitré intermédiaire **8**, soit l'α-cyano β-nitrostilbène (E) **9**, que l'on obtient également avec des rendements de l'ordre de 85 à 90 % par traitement de **8** en milieu faiblement basique ou même par simple reflux en solution méthanolique.

Le fait que nous isolions le produit intermédiaire **8** corrobore le mécanisme que nous proposons pour la nitration des diverses séries stilbéniques α-substituées que nous avons étudiées.

Dans le même ordre d'idées, nous avons généralisé avec succès cette méthode de nitration aux β-méthyl β-nitrostyrènes (E) **10** qui ont conduit aux styrènes correspondants α, β-dinitrés **11**.

Toutes les réactions de nitration que nous venons d'exposer ont été réalisées vers 20° en solution dans du tétrachlorure de carbone sec, le peroxyde d'azote ayant été préalablement dissous dans ce même solvant. Nous avons fait varier dans une large gamme les facteurs temps de contact et concentration en peroxyde d'azote, ce qui nous a permis de généraliser

la réaction à des molécules diversement substituées, en particulier par des halogènes ou des groupements alcoyle, aryle, éther de phénol, amine tertiaire, amide, cétone, nitrile ou $-NO_2$.

L'action de réactifs nucléophiles sur les α, β-dinitrostilbènes substitués **2** a conduit aux dérivés stilbéniques de type **12**, toujours avec d'excellents rendements, de l'ordre de 90 %. Le dérivé sulfuré **12** s'oxyde aisément en sulfone nitrée correspondante.

Aucune réaction avec les réactifs nucléophiles n'a pu être réalisée avec les α-cyano β-nitrostilbènes **9** qui ont été récupérés inchangés.

La stéréochimie de tous les dérivés nitrés dont il est fait mention dans cette Note a été déterminée par spectroscopie RMN et électronique.

En conclusion, l'obtention des nouvelles séries de dérivés des types **9**, **11**, **12**, ainsi que l'accès sélectif aux α, β-dinitrostilbènes substitués **2** permet d'envisager l'utilisation de ces différents dérivés comme points de départ de synthèses ultérieures dont certaines sont actuellement en cours dans notre laboratoire.

(*) Séance du 16 avril 1973.

(1) J.-C. Doré et C. Viel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1641.

(2) S. S. Novikov, V. M. Belikov, V. F. Dem'yanenko et L. V. Lapshina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1960, p. 1295; *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Division of Chemical Sciences*, 1960, p. 1200.

(3) J. C. Piet, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Rennes, 24 août 1970, série B, nº d'ordre 150.

Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration et conformation d'une série de β-diols secondaires tertiaires, et des spirométhyl-2 dioxannes-1.3 correspondants.* Note (*) de M. **Roger Cantagrel** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud** [1], présentée par M. Henri Normant.

On a examiné 20 β-diols dont 14 possèdent deux carbones asymétriques adjacents et synthétisé les spiro méthyl-2 dioxannes-1.3 qui en dérivent. Les spectres RMN de ces derniers permettent de déterminer leurs configurations et de remonter à celles des diols. Les caractéristiques spectrales de ceux-ci confirment ces attributions et fournissent quelques renseignements sur les conformations.

Les β-diols ont été obtenus par hydrogénation ($LiAlH_4$) des β-cétols tertiaires *cis* et *trans* déjà synthétisés par condensation des dérivés chloromagnésiens de diverses cétones aliphatiques saturées sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone [(2), (3)]. Les composés étudiés sont donc des types ci-dessous (*fig.* 1), la nature des substituants apparaissant dans le tableau.

Substituants	Série	Série
R = R'................	*c*	*d*
R ≠ R'................	*c* : érythro	*d* : érythro
	c' : thréo	*d'* : thréo

Fig. 1

Les diastéréoisomères érythro et thréo (*fig.* 2) ont été séparés par chromatographie préparative sur couche mince.

Érythro (5 RS, 6 RS) Thréo (5 SR, 6 RS)

Fig. 2

Leurs structures et conformations ont été établies grâce à leurs caractéristiques spectrales et à celles des spiro méthyl-2 dioxannes 1.3 résultant de la condensation des β-diols purs avec l'éthanal. Celle-ci fait apparaitre un carbone asymétrique supplémentaire mais les rendements sont bien meilleurs qu'avec le formol aqueux et en fait il ne se forme que l'isomère

TABLEAU

Caractéristiques RMN des β-diols ($CDCl_3$)

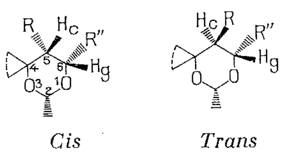
β-diol n°	Isomère	R	R′	R″	$\delta_{H_g} . 10^6$	J_{gc} (Hz)
1	*c*	H	H	*t*-Bu	3,66	$J_{AX} \leqq 4,8$; $J_{BX} \geqq 7,6$ (***)
	d				3,53	$J_{AX} \leqq 2,2$; $J_{BX} \geqq 11,8$
2 (*)	*c*	Me	H	*t*-Bu	3,73	0,9
	c′				3,27	6,5
	d				3,70	0,5
	d′				3,32	5,7
3 (*)	*c*	Et	H	*t*-Bu	3,75	0,4
	c′				3,42	5,3
	d				3,72	0,4
	d′				3,54	5,5
4 (*)	*c*	*i*-Pr	H	*t*-Bu	3,76	0,4
	c′				3,52	2,5
	d				3,81	0,4
	d′				3,58	2,9
5 (*) (**)	*c*	*i*-Pr	H	*i*-Bu	4,31	2,0
	d				4,33	2,0
6	*c*	H	H	*i*-Bu	4,09	$J_{AX} \leqq 2,5$; $J_{BX} \geqq 10,2$ (***)
7	*c*	H	H	CH_2—*t*-Bu	4,24	$J_{AX} \leqq 2,5$; $J_{BX} \geqq 10,8$ (***)
	d				4,08	$J_{AX} \leqq 2,2$; $J_{BX} \geqq 10,5$
8	*c*	Me	Me	*i*-Pr	3,73	—

(*) Composés à deux carbones asymétriques.

(**) Il se forme moins de 5 % des isomères thréo *c′* et *d′* : nous n'avons pu les isoler.

(***) Seule la partie X des systèmes ABX ou ABKLX est bien visible, aussi n'est-il pas possible de donner les valeurs exactes des constantes de couplage.

dans lequel le Me_2 est équatorial. L'acétalisation ayant lieu avec rétention de configuration [([4]), ([5])], les hétérocycles *cis* proviennent des diols érythro et les *trans* des thréo (*fig.* 3).



Cis *Trans*

Fig. 3

La constante de couplage J_{gc} relevée sur les spectres RMN de ces cycles dioxanniques ($CDCl_3$) fait apparaitre trois valeurs caractéristiques des configurations et conformations ci-dessous :

J_{gc}	Isomères	Formes
2 Hz	*cis*	Chaise
10 »	*trans*	Préférentiellement chaise ([7])
6 »	»	Croisée

Ces résultats sont étayés par les déplacements chimiques du proton en 6 qui résonne à champ plus fort dans les produits *trans* que dans les *cis* comme cela avait déjà été signalé pour des composés analogues [(5), (6)].

L'examen des spectres RMN des diols eux-mêmes (tableau) confirme ces attributions. En effet dans les isomères érythro le proton H_g résonne à champ plus faible et présente un couplage J_{gc} plus petit que dans les thréo.

Par ailleurs les données RMN et infrarouge fournissent quelques renseignements sur les conformations.

— *Diols non substitués ou gem disubstitués en* 5 : Leurs constantes J_{gc} et le fort pourcentage de liaison hydrogène intramoléculaire semblent prouver qu'ils existent sous une forme chélatée pseudochaise. Dans celle-ci on a montré par ailleurs (8) que c'est l'hydroxyle secondaire qui est préférentiellement engagé (*fig.* 4).

Fig. 4

Fig. 5

— *Diols érythro :* Les composés **5** *c* et **5** *d* présentent des caractéristiques analogues aux précédentes : une conformation similaire leur est attribuable. Par contre pour les autres produits de la série, la constante J_{gc} devient inférieure à 1 Hz, ce qui peut s'expliquer par un angle dièdre $H_gC_6C_5H_c$ voisin de 90° dans une forme diminuant l'interaction R ↔ R″ et augmentant la longueur du pont hydrogène H ... O. Effectivement pour les composés **2** *c*, **4** *c* et **4** *d* les bandes $\nu_{OH\ libre}$ sont prédominantes. Par contre dans **3** *c*, **2** *d* et **3** *d*, la chélation persiste. Elle parait alors s'opérer aussi par la fonction OH secondaire (8), ce qui permet d'envisager la conformation de la figure 5.

— *Diols thréo* : La liaison hydrogène est importante dans tous les cas. Dans les composés *d'* la participation de l'hydroxyle tertiaire à l'établissement du pont croît avec l'encombrement de R. Quand celui-ci est un méthyle

Fig. 6

la chélation se fait surtout par l'OH secondaire, pour R = Et les deux fonctions interviennent de manière équivalente. Par contre, pour R = *i* Pr

c'est l'OH tertiaire qui joue préférentiellement, et il en est de même pour tous les diols de type *c'* ([8]).

De plus, les valeurs $J_{ge} \simeq 6$ Hz ou de 2,5 et 2,9 Hz pour **4** *c'* et **4** *d'* suggèrent des conformations comportant un angle dièdre $H_gC_6C_5H_e$ de l'ordre de 150° dans le premier cas et voisin de 120° dans le second. On peut alors concevoir lorsque R = Me ou Et, soit un modèle « pseudo-chaise » déformée, soit une forme croisée (*fig.* 6).

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) Avec la collaboration technique de M. Alain Dall'Ava.

(2) R. Cantagrel et Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1558.

(3) P. Maroni, Y. Maroni-Barnaud et R. Cantagrel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4051.

(4) B. Frémaux, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4243.

(5) J. P. Maffrand et P. Maroni, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4201.

(6) P. Maroni, J. P. Maffrand et J. P. Gorrichon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 740.

(7) Dioxannes dérivant des diols **2** *c'* et **3** *c'*.

(8) P. Deltour-Merino, *Doctorat de spécialité*, Toulouse, juillet 1972. Résultats à paraître.

Équipe de Recherche
du C. N. R. S. n° 13,
associée à l'Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens aliphatiques sur la thiopivalophénone.* Note (*) de M. **Michel Dagonneau**, présentée par M. Henri Normant.

Les magnésiens aliphatiques réagissent avec la thiopivalophénone pour donner principalement le composé résultant de l'addition du radical organique sur l'hétéroatome. La réduction est observée lorsque le magnésien possède un hydrogène en β du métal. Dans certains cas, on observe l'addition sur le carbone et la double addition, à la fois sur le soufre et le carbone du thiocarbonyle.

Nous avons fait réagir six organomagnésiens et un organolithien sur la thiopivalophénone **1** dans l'éther et le THF. La figure 1 et le tableau résument les résultats obtenus. Les différents produits sont séparés par CPV et identifiés par leurs spectres de RMN. Ils ont fourni des résultats microanalytiques (C, H, S) satisfaisants (± 0,30 %).

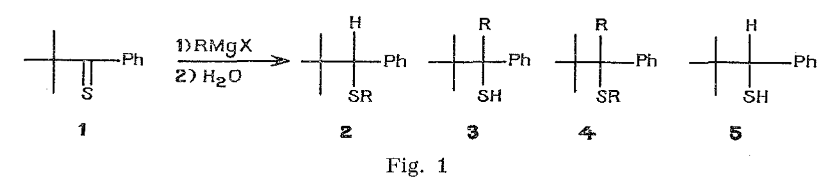
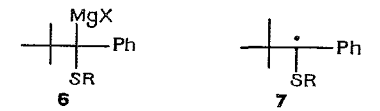


Fig. 1

On observe, comme dans le cas de la thiobenzophénone [(2), (3), (6)], des produits d'addition sur le soufre **2**, d'addition sur le carbone **3**, de double addition sur le soufre *et* sur le carbone **4**. De plus, comme dans le cas des thiocétones aliphatiques (12) et des thiocétones terpéniques (8), on note une réduction de la thiocétone en thiol **5** avec les magnésiens possédant au moins un hydrogène en β du métal.

La réaction est généralement rapide dans les conditions opératoires utilisées (3 à 5.10^{-3} mole de thiocétone pour 5.10^{-2} mole de magnésien) : la coloration violette de la thiocétone disparaît dès son addition au magnésien lorsque la réduction a lieu; elle est plus lente si le magnésien n'est pas réducteur (R = méthyle ou néopentyle).



Nous avons mis en évidence par RPE le radical libre alcoylthio *t*-butylphényl-méthyle **7** dans le mélange réactionnel (15). Une discussion sur la formation de radicaux de ce type à partir des magnésiens **6** paraîtra prochainement (9).

Discussion. — Lumbroso et Andrieu (11) ont montré, par des mesures de moments dipolaires, que le moment de polarisation du groupe thiocarbonyle (∼ 0,3 D) est orienté du carbone vers le soufre; par ailleurs,

TABLEAU

Action des organomagnésiens aliphatiques sur la thiopivalophénone

Magnésien RMgX ([a]) R	X	Solvant	Durée	1	2	3	4	5
1	Br	Éther	15 mn	68	13	Trace	19	–
1	Br	»	16 h	–	14	49 ([b])	37	–
1	Br	»	16 h	–	57	28	15	–
CH_3Li		»	15 mn	–	22	78	–	–
1	Br	THF	15 »	–	–	–	100	–
2	Br	Éther	15 »	–	46	–	Trace	54
2	Br	THF	15 »	–	37	–	25 ([c])	38
3	Br	Éther	15 »	–	5	–	–	95
3	Br	THF	15 »	–	50	–	–	50
4	Br	Éther	15 »	–	Trace	–	–	100
4	Br	THF	15 »	–	67	–	–	33
5	Br	»	1 h	–	100	–	–	–
6	Br	»	15 mn	–	40	–	–	60

([a]) *1*, R = CH_3; *2*, R = C_2H_5; *3*, R = *iso*-propyle; *4*, R = *tertio*-butyle; *5*, R = néopentyle; *6*, R = *n*-propyle.

([b]) 34 % de *t*-butyl-méthyl-phényl-méthanethiol, 15 % d'alcène de déshydrosulfuration correspondant.

([c]) Ce composé n'est pas isolé lorsque la réaction est effectuée avec un rapport [magnésien]/[thiocétone] voisin de 5.

Julg et coll. ont montré, à l'aide d'une méthode LCAO, que le moment dipolaire π (0,8 D) est dirigé vers le carbone [10], la polarité du groupe thiocarbonyle étant inversée par rapport à celle du groupe carbonyle : $C^-—S^+$ au lieu de $C^+—O^-$. Ce renversement des polarités explique l'addition des organométalliques sur le soufre.

Le concept d'acides et de bases durs et mous (HSAB) [13] peut s'appliquer aux réactions sur le soufre du thiocarbonyle. L'atome de soufre divalent est un centre électrophile mou [14] qui réagit plus facilement avec les bases molles. Les réactions sont alors contrôlées par les orbitales frontières. L'ordre de mollesse relative des magnésiens mixtes a été établi dans le cas de l'action sur les sels de pyrylium dans l'éther [5] : RMgI est plus mou que RMgBr. C'est bien ce que nous observons, à condition de considérer également les composés de double addition **4** qui dérivent des composés de S-addition **2**, comme nous le verrons plus loin. En 16 h, avec CH_3MgI on observe 57 + 15 = 72 % de S-addition contre 14 + 37 = 51 % de S-addition avec CH_3MgBr (tableau).

Le méthyl-lithium, par suite de la présence de l'ion Li^+, beaucoup plus polarisant (dur) que MgX^+, réagit plutôt par addition du méthyle sur le carbone (réaction contrôlée par les charges, voie β, *fig.* 3).

L'obtention des composés de double addition **4** est totalement inexplicable selon un mécanisme ionique [16]. Ils sont isolés uniquement

lorsque la réaction a lieu dans le THF. La réaction étant favorisée par un fort excès de magnésien (tableau), on doit supposer une attaque de RMgX sur le radical **7** ([17]), issu du magnésien **6** (*fig.* 2).

Fig. 2

On peut proposer le schéma réactionnel suivant (*fig.* 3) pour les composés **2**, **3** et **4**.

Fig. 3

Un mémoire détaillé consacré à l'action des organomagnésiens sur les thiocétones aromatiques complètera ces résultats.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) E. C. Ashby, F. W. Walker et H. M. Neumann, *Chem. Comm.*, 1970, p. 330.
(2) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142.
(3) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 597.
(4) J. Billet et S. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4108.
(5) O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 716.
(6) M. Dagonneau et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2067 et observations non publiées.
(7) M. Dagonneau, J. F. Hemidy, D. Cornet et J. Vialle, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3003.
(8) M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1645.
(9) M. Dagonneau et J. Vialle (à paraître).
(10) A. Julg, M. Bonnet et Y. Ozias, *Theoret. chim. Acta* (Berlin), 17, 1970, p. 49.
(11) H. Lumbroso et C. Andrieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3201.
(12) D. Paquer et J. Vialle, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 589.
(13) R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1827.
(14) R. D. Ritter et J. H. Krueger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2316.
(15) De même, le radical alcoylthio-diphényl-méthyle a été observé au cours de l'action des magnésiens aliphatiques sur la thiobenzophénone ([7]).
(16) Il ne s'agit pas de l'addition fortuite d'un excès d'halogénure sur le magnésien intermédiaire, toutes les précautions étant prises afin d'éviter un tel excès.
(17) Le comportement ultérieur du radical ·MgX n'a pas été élucidé. Il est probable qu'un excès de magnésien augmente le nombre de radicaux initiateurs issus des impuretés paramagnétiques contenues à l'état de trace (p. p. m.) dans le magnésium [(1), (4)].

Département de Chimie,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le thiocyanate de triphényl*-2.4.6 *phényle*. Note (*) de M. **Mir Hedayatullah**, Mlle **Thérèse Bouvet** et M. **Léon Denivelle**, transmise par M. Georges Champetier.

A partir du sulfate acide de triphényl-2.4.6 benzène diazonium, on accède, par la réaction de Sandmeyer, au thiocyanate de triphényl-2.4.6 phényle dont les essais d'isomérisation et d'hydratation en milieu acide sont restés sans succès. Par contre, chauffé en milieu de DMF à 150°, ou en milieu acétique en présence d'acide sulfurique, ou encore en milieu acétonique à ébullition en présence de soude caustique, il donne naissance au disulfure **4**. Enfin, il est scindé normalement par $LiAlH_4$ en triphényl-2.4.6 thiophénol **5** et additionne aisément l'hydrogène sulfuré avec formation du dithiocarbamate correspondant **6**.

La synthèse et la réactivité du cyanate **1** et de l'isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle **2** ont été précédemment étudiées par deux d'entre nous [1]. Il nous a paru intéressant de préparer le thiocyanate de triphényl-2.4.6 phényle **3** et d'examiner l'influence des trois substituants phényle encombrants sur sa réactivité.

Φ, Φ, Φ — O—C≡N **1**; Φ, Φ, Φ — N=C=O **2**; Φ, Φ, Φ — S—C≡N **3**

Nous avons réalisé sa synthèse par la méthode de Sandmeyer par action de thiocyanate de potassium et d'une suspension aqueuse de thiocyanate cuivreux sur le sulfate acide de triphényl-2.4.6 benzène diazonium en milieu acétique en présence d'acide sulfurique.

Φ, Φ — $\overset{\oplus}{N}$≡N ; $\overset{\ominus}{S}$—C≡N $HSO_4^{\ominus}$ ⟶ **3**

Après un temps de contact de 2 h à 0° et de 24 h à la température ambiante, on chauffe la masse réactionnelle pendant 3 h à 90°. Le solide séparé est essoré, lavé à l'eau, séché et repris au benzène à ébullition. On évacue le solvant sous vide et le résidu pâteux de couleur rouge sombre est traité par quelques centimètres cubes d'éther. L'insoluble recristallisé d'abord dans l'éthanol ensuite dans l'heptane, donne le thiocyanate de triphényl-2.4.6 phényle qui se présente sous forme d'aiguilles légèrement teintées en jaune fondant à 140° (Rdt 34 %). Son spectre infrarouge révèle les vibrations caractéristiques des groupes CH aromatiques à 3 020

et 3 050 cm^{-1} et celle du groupe S—C≡N à 2 160 cm^{-1}. Analyse : $C_{25}H_{17}NS$, calculé %, C 82,64; H 4,68; N 3,85; S 8,81; trouvé %, C 82,48; H 4,80; N 3,79; S 8,74.

Nous avons noté tout d'abord que l'essai d'isomérisation de ce thiocyanate en isothiocyanate correspondant reste sans succès. En effet, au bout de 45 h de chauffage dans l'acétonitrile à ébullition en présence de $AlCl_3$, on récupère le thiocyanate de départ inaltéré.

Ar—S—C≡N —✕→ Ar—N=C=S   Ar = 2,4,6-Φ₃C₆H₂ (Φ-phényle substitué en 2, 4, 6 par Φ)

En se plaçant dans les conditions opératoires les plus favorables à l'isomérisation signalées par A. Iliceto [2], tant pour l'effet de solvant (DMF à ébullition) que pour l'effet de sel (présence de KSCN), on obtient non pas l'isothiocyanate attendu mais le disulfure de bis (triphényl-2.4.6 phényle) **4**, F 250°, litt. 247-248° [3].

3 —(DMF, 150°)→ ½ Φ₃C₆H₂—S—S—C₆H₂Φ₃ (**4**) + ½ $(CN)_2$

Nous avons ensuite observé que le même disulfure peut se former par deux autres voies :

1° action d'une solution aqueuse de soude caustique sur le thiocyanate de triphényle-2.4.6 phényle en solution dans l'acétone à ébullition selon le schéma réactionnel suivant :

Ar—S—C≡N + ⊖O—H ——→ Ar—S—C(OH)=N⊖ ——→ Ar—S⊖ + HOCN

Ar—S—C≡N + ⊖S—Ar ——→ Ar—S—S—Ar + ⊖CN

2° Chauffage du même thiocyanate en milieu acétique à ébullition, en présence de H_2SO_4 concentré

Ar—S—C≡N —(H_2SO_4/CH_3CO_2H)→ Ar—S—S—Ar

Nous avons soumis ce disulfure à l'action de $LiAlH_4$ en milieu d'éther anhydre à ébullition et obtenu le triphényl-2.4.6 thiophénol **5** avec un rendement de 59 %. F 145°, litt. : 145,5-146°,5 [3]. Le même thiophénol

se forme avec un rendement de 69 % lorsqu'on traite le composé **3** par le même agent réducteur dans des conditions opératoires identiques.

$$\mathbf{4},\ \mathbf{3} \xrightarrow{\text{Li Al H}_4} \Phi_3\text{-}2.4.6\text{-}C_6H_2\text{-SH}\quad \mathbf{5}$$

Il nous est apparu ensuite que l'action de l'acide sulfurique à — 10° suivie de l'action de l'eau, laisse le thiocyanate **3** inaltéré. Ceci est en accord avec les travaux de R. Riemschneider [4] qui avait déjà signalé l'échec d'une telle hydratation dans le cas des thiocyanates aromatiques renfermant en position ortho des groupes électrodonneurs.

Par contre, nous avons observé que l'hydrogène sulfuré s'additionne aisément sur la fonction nitrile, en présence de triéthylamine vers 0°, en donnant naissance à l'aminodithioformiate de triphényl-2.4.6 phényle **6**. F 220°, Rdt 35 %. Analyse : $C_{25}H_{19}NS_2$, calculé %, C 75,56; H 4,78; N 3,52; S 16,12; trouvé %, C 75,26; H 4,87; N 3,23; S 16,27.

$$\mathbf{3} + \xrightarrow[\text{Et}_3\text{N, 0°}]{H_2S} \Phi_3\text{-}2.4.6\text{-}C_6H_2\text{-S-C(=S)-NH}_2\quad \mathbf{6}$$

Ce dernier traité à ébullition par une solution de potasse alcoolique à 10 % se scinde en triphényl-2.4.6 thiophénol.

$$\text{Ar-C(=S)(NH}_2) + {}^{\ominus}\text{OH} \longrightarrow \text{Ar-S-C(SH)(NH}_2)\text{-O}^{\ominus} \longrightarrow \text{Ar-S-C(SH)=O} + {}^{\ominus}\text{NH}_2$$

$${}^{\ominus}\text{NH}_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + {}^{\ominus}\text{OH}$$

$$\text{Ar-S-C(SH)=O} + {}^{\ominus}\text{OH} \longrightarrow \text{Ar-S}^{\ominus} + \text{CSO} + H_2O$$

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 606.
(2) A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzuceto et O. Rosseto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2729.
(3) K. Dimroth et G. Oosterloo, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 165.
(4) R. Riemschneider, F. Wojahn et G. Orlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5905.

Laboratoire de Chimie textile et tinctoriale,
C. N. A. M.,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coupures thermiques du type rétro-Diels et Alder* [1]. *Préparation du α-méthylèneoxétanne.* Note (*) de MM. **Jany Haslouin** et **Francis Rouessac**, présentée par M. Henri Normant.

Le α-méthylèneoxétanne est obtenu avec un rendement de 70 % par thermolyse (réaction de rétro-Diels et Alder) du spiro (bicylo-[2.2.1] heptène-5)-2.2′ oxétanne. La méthode employée constitue actuellement la meilleure voie d'accès à ce composé fragile.

Dans le cadre d'un travail général relatif à l'application en synthèse de la réaction connue sous le nom de rétro-Diels et Alder, nous avons précédemment étudié [[1] à [3]] la préparation et la thermolyse d'un certain nombre de molécules du type **1**.

Il nous a paru intéressant d'inclure dans ce travail l'étude du composé **2**, dont la thermolyse devait conduire à l'époxy-2.4 butène-1 ou α-méthylène-oxétanne **3**.

1 **2** **3**

En effet, en 1971, A. M. Hudrlik [4] a isolé **3**, pour la première fois, en thermolysant le composé **4** vers 350°, sous courant d'azote. L'auteur précise que le rendement (voisin de 10 %) n'est pas toujours reproductible et dépend essentiellement de la pureté de **4**.

Par contre, J. D. Roberts [5] a pu préparer le β-méthylèneoxétanne **6** sans difficulté apparente (Rdt 70 %) par pyrolyse dans les mêmes conditions de **5**.

Il apparaît évident que le α-méthylèneoxétanne **3** doit *a priori* par sa structure, être plus réactif que son isomère **6**, donc assez fragile (*Vide infra*).

	X	Y		
4	O	CH_2	$\xrightarrow{330-350°}$	**3** + anthracène (4)
5	CH_2	O	$\xrightarrow{350°}$	**6** + anthracène (5)

Nous avons donc entrepris, compte tenu de la facilité remarquable avec laquelle les composés du type **1** conduisaient aux cyclopenténones [[1] à [3]], la synthèse de **2** puis l'étude comparative de la thermolyse de ce composé avec celle de **4** rapportée dans la littérature [4].

Le déhydronorcamphre, obtenu par addition du cyclopentadiène sur l'α-chloroacrylonitrile suivie d'hydrolyse basique par la potasse [(6), (7)] conduit par réaction de Reformatsky avec le bromacétate d'éthyle au β-hydroxyester **7** (Rdt 55 %), $É_{20}$ 135-140°. **7** est contaminé par 7 % de l'alcool épimère, résultat comparable à celui cité dans la littérature [(8) à (10)].

Par réduction de **7** avec un excès de $LiAlH_4$, on accède (Rdt 93 %) à l'(hydroxy-2 bicyclo-[2.2.1] heptène-5) yl-2 éthanol **8**, F 54-55° (éther) (9). Ce dernier, traité dans la pyridine par 1,5 équiv de chlorure de méthane sulfonyle (16 h à 0° puis 3 h à 25°) conduit (Rdt 90 %) au monomésylate **9** non cristallisé qui est utilisé tel quel dans l'étape suivante (10).

R
7 - COOEt
8 - CH_2OH
9 - $CH_2OSO_2CH_3$

6 **10**

9 (8,5 g) porté 6 h à reflux en présence de tertiobutanol (200 ml) et de potassium (4 g) donne **2** (3,5 g, Rdt 72 %), $É_{20}$ 60° [(9), (10)]. RMN (CCl_4) ($\delta.10^{-6}$) : 1,1-1,8 (m); 2,2 (t); 2,98 (m); 4,35 (m); 6,10 (octet).

Thermolyse de **2**. — Sous courant d'azote et porté à l'état de vapeur, par introduction dans un tube en silice chauffé à 400°, on recueille à la sortie du four, un mélange de cyclopentadiène, de méthylvinylcétone et d'*endo*-acétyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptène-5 **10** (11) à l'exclusion de **3**. La présence de cyclopentadiène semble prouver que **3** formé dans un premier stade s'isomérise très vite dans l'appareil en méthylvinylcétone, qui réagit en partie sur le cyclopentadiène présent, conduisant alors à **10**. Le réarrangement de **3** en méthylvinylcétone est probablement d'origine catalytique.

On peut l'expliquer de la façon suivante :

H+ (+) O(–) (+)

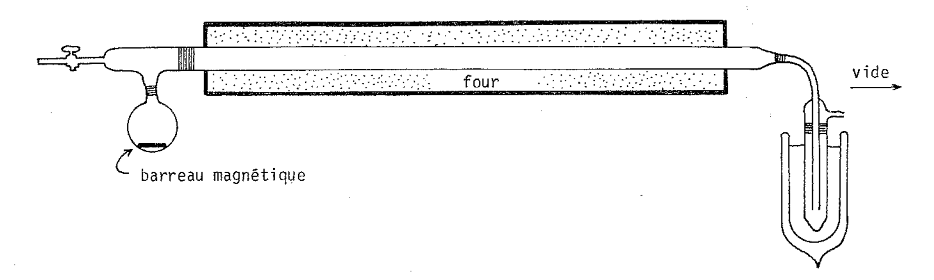
3

B: H :B O(–) HB

Par contre, lorsqu'on opère à 600° sous vide (0,01 mm de mercure), avec un montage du type ci-dessous (12), on obtient un clivage total de **2**, le rendement en **3** atteignant 70 % par examen des spectres de RMN

des mélanges recueillis ou par C. P. V. préparative. Les caractéristiques physiques de **3** sont en parfait accord avec celles déjà publiées ([4]).

Des thermolyses de plusieurs grammes de **2** ont été réalisées avec succès.



Abandonné quelques jours en solution chloroformique et à température ambiante, **3** se transforme en milieu acide en un polymère de la méthylvinylcétone.

Il apparaît, en conclusion, que les structures qui libèrent par thermolyse du cyclopentadiène sont parmi les plus intéressantes que l'on puisse utiliser pour obtenir conjointement des diénophiles divers, même lorsque ceux-ci sont peu stables ([13]).

(*) Séance du 9 mai 1973.

([1]) Précédent Mémoire : Ph. Ducos et F. Rouessac, *Tetrahedron*, 1973 (sous presse).

([2]) G. Stork, G. Nelson, F. Rouessac et O. Gringore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3091.

([3]) J. P. Bugel, Ph. Ducos, O. Gringore et F. Rouessac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4371.

([4]) P. Hudrlik et A. Hudrlik, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1361.

([5]) D. Applequist et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, p. 1956, p. 4012.

([6]) H. Krieger, *Suomen Kemistil.*, B-36, 1963, p. 68.

([7]) J. Paasivirta et H. Krieger, *Suomen Kemistil.*, B-38, 1965, p. 183.

([8]) F. Lauria, V. Vecchietti, W. Logemann, G. Tosolini et E. Dradi, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3989.

([9]) Ce composé a donné une analyse C—H—O satisfaisante.

([10]) Les spectres infrarouge et de RMN de ce composé sont en accord avec la structure proposée.

([11]) Structure vérifiée par comparaison du spectre de RMN avec celui d'un échantillon authentique.

([12]) Appareil conçu par O. Gringore de ce laboratoire.

([13]) H. Kwart et K. King, *Chem. Rev.*, 68, 1968, p. 415.

Laboratoire de Synthèse organique,
Centre Universitaire du Mans,
route de Laval,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la structure sur la formation et l'évolution des ions α-cétocarbéniums.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bégué** et Mlle **Danièle Bonnet**, présentée par M. Henri Normant.

Les méthylcétones α-bromées cyclohexaniques **7** et **8**, traitées par $AgSbF_6$ dans le chlorure de méthylène, engendrent un ion α-cétocarbénium qui évolue en conduisant à un sel d'oxonium bicyclique.

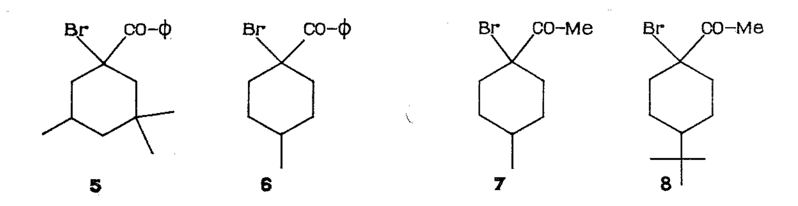
Dans une Note précédente [1], il a été montré que le terme de l'évolution de l'ion α-cétocarbénium qui se forme lors de la déshalogénation d'un composé carbonylé α-bromé par un réactif électrophile, tel qu'$AgSbF_6$, dans un solvant peu polaire (CH_2Cl_2), est déterminé par la structure de ce composé bromé.

C'est ainsi que les cétones **1** et **2** conduisent respectivement à un sel d'oxonium **3** de type oxabicyclo-(3.2.1) octane et à un sel d'oxonium **4** de type oxabicyclo-(2.2.2) octane [[1], [2]].

Br
CO—φ
1
Ag SbF₆
CH₂Cl₂
⊕ CO—φ
SbF₆⊖
⊕O
φ
3
70%
CO—φ
20%

Br
CO—φ
2
AgSbF₆
CH₂Cl₂
⊕ CO—φ
SbF₆⊖
⊕O
φ
80%
4
CO—φ
10%

Pour préciser l'influence de la substitution du cycle cyclohexanique sur l'évolution de l'ion α-cétocarbénium, nous avons préparé et déshalogéné les cétones bromées **5** et **6** qui possèdent respectivement un groupe méthyle en **3** et en **4** sur le cycle.



Par ailleurs, jusqu'à maintenant les dérivés carbonylés α-bromés (cétones aromatiques, esters, amides) qui ont été soumis à cette réaction au laboratoire, comportaient tous en α du carbonyle, un groupement Y donneur d'électrons par effet mésomère; nous avons voulu voir si, en l'absence d'un tel groupement Y, un ion α-cétocarbénium peut également se former et, s'il se forme effectivement, comment il évolue. On pouvait, en effet, penser que le développement d'une charge positive en α d'un groupement attracteur d'électrons, comme le carbonyle, n'est possible que dans la mesure où celui-ci est désactivé par l'apport d'électrons que procure la présence en α′ d'un groupe donneur d'électrons par effet mésomère.

—C(Br)—C(=O)—Y

Y { —OMe ; —C₆H₄—X (X = H, OMe, N(Me)₂) ; —N(Me)(Me)

Dans ce but, nous avons préparé et déshalogéné les méthylcétones bromées **7** et **8**.

Résultats. — Les synthèses des cétones bromées **5**, **6**, **7**, **8** seront décrites par ailleurs [(3), (4)].

Traitées par $AgSbF_6$, dans le chlorure de méthylène, ces cétones conduisent à un sel d'oxonium (on obtient, en outre, un peu des cétones α, β-éthyléniques correspondantes).

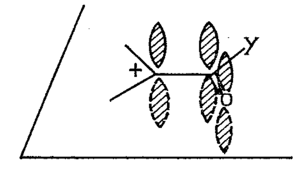
Les structures de ces sels d'oxonium ont été déduites de leurs données RMN, et de leurs propriétés chimiques (*voir* figures).

La nature des composés obtenus montre qu'un ion α-cétocarbénium peut se former à partir des méthylcétones; cet ion évolue de la même manière que ceux engendrés à partir des cétones aromatiques et des esters, et donne un sel d'oxonium bicyclique stable.

Quelle que soit la nature de Y, lorsque l'ion α-cétocarbénium conduit à un sel d'oxonium, l'évolution de l'ion semble guidée par la stabilité du sel d'oxonium qui se forme. En effet, il se forme celui dont le carbone du cycle lié à l'oxygène a le plus grand degré de substitution. Il est raisonnable de penser que ce carbone, par effet inductif de l'oxygène chargé,

possède une certaine densité de charge positive, et de ce fait, un substituant alcoyle sur ce carbone stabilisera le système.

Par ailleurs, il ressort de ce travail que les ions α-cétocarbéniums sont des entités moins instables qu'on aurait pu le supposer *a priori*. C'est ainsi que de tels ions peuvent se former, même en l'absence de groupement Y, donneur d'électrons par effet mésomère. Autrement dit, une stabilisation de l'ion par délocalisation de la charge positive du carbone du carbonyle par un substituant Y n'est pas primordiale pour sa formation ([6]). En effet, on peut concevoir un recouvrement de l'orbitale vacante de l'ion carbénium, soit par les électrons π du carbonyle (*fig.* A) ([7]), soit par l'une des orbitales *p* de l'oxygène du carbonyle (*fig.* B) ([8]). Ce phénomène compense, du moins partiellement, la déstabilisation due à l'effet inductif apporté par le carbone du carbonyle.



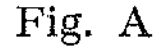
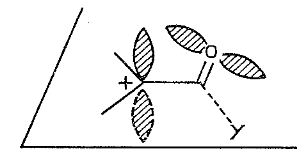



Fig. A Fig. B

Enfin, du point de vue de la synthèse, ces résultats généralisent à d'autres structures la méthode de fonctionnalisation à distance qui a été mise au point et développée au laboratoire ([9]).

(*) Séance du 9 mai 1973.

([1]) J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize et C. Pardo, *Tetrahedron Letters*, 1971, 4737.

([2]) J.-P. Bégué et M. Charpentier-Morize, *Angew. Chem.* (*Int. Ed.*), 10, 1971, p. 327.

([3]) J. P. Bégué et D. Bonnet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([4]) M. Bettahar, M. Gaudry et A. Marquet (à paraître).

([5]) Les résultats analytiques étant corrects à moins de 0,03 % n'ont pas été reproduits. Les données spectrales sont en accord avec les structures proposées.

([6]) D. Baudry, J. P. Bégué et M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1416.

([7]) R. N. Mc Donnald et R. N. Steppel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5664.

([8]) M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

([9]) Nous avons eu avec Mme Charpentier-Morize et Mlle B. Tchoubar de nombreuses et fructueuses discussions.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la télomérisation du styrène et des chloroéthanes par catalyse redox.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rabat** et **Jean-Louis Vernet**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de la télomérisation du styrène avec les chloroéthanes par catalyse redox montre que seuls les halogénoéthanes contenant le groupement CCl_3 sont réactifs. Les composés de monoaddition sont isolés et identifiés. Une relation entre le rendement de la réaction et les constantes σ^* de Taft pour les différents groupements associés au CCl_3 est établie. Elle montre l'influence de la polarité des substituants sur la rupture C—Cl. On évalue également ρ^* de Taft ce qui permet d'établir une échelle de réactivité.

La télomérisation du styrène par catalyse redox, selon Asscher et Vofsi [1] a été réalisée avec les halogénométhanes par Y. Pietrasanta et G. Rigal [2] qui ont calculé les constantes de transfert et ont déduit une échelle de réactivité des différents télogènes utilisés.

Nous avons effectué la télomérisation du styrène et des chloroéthanes et étudié la réactivité de ces composés.

Signalons que Afnas'ev et coll. [3] ont obtenu le 1.2-chlorobutane par télomérisation de l'éthylène et du 1.2-dichloroéthane en présence du peroxyde de benzoyle et que Chukovskaya et Friedlina [4] ont télomérisé le butadiène avec CH_3CCl_3 en présence d'isopropanol et de $Fe(CO)_5$.

Nous avons opéré dans l'acétonitrile en tubes scellés, sous agitation à 120° pendant 24 h; le système catalytique utilisé est constitué par $CuCl_2$, $4\,H_2O$ additionné de chlorhydrate de triéthylamine. Le rapport molaire du taxogène au solvant est égal à 1, le rapport r_0 de la concentration molaire initiale du taxogène au télogène a été aussi choisi égal à 1. Dans ces conditions, la télomérisation avec le styrène a conduit aux résultats indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

Chloroéthanes réactifs	Chloroéthanes non réactifs
$CCl_3—CCl_3$	$CCl_2H—CCl_2H$
$CCl_3—CCl_2H$	$CCl_2H—CClH_2$
$CCl_3—CClH_2$	$CClH_2—CClH_2$
$CCl_3—CH_3$	$CCl_2H—CH_3$
	$CClH_2—CH_3$

Nous remarquons que seuls les composés possédant le groupement CCl_3 sont réactifs. Nous écrirons les télogènes sous la forme $R—CCl_3$.

Nous savons que la catalyse par les ions cuivriques conduit à l'obtention de télomères légers [5]. Ainsi, seuls les composés de monoaddition ont été obtenus, selon la réaction

$$(1)\qquad C_6H_5-CH=CH_2 + R-CCl_3 \rightarrow C_6H_5-CHCl-CH_2-CCl_2-R.$$

Les essais avec $FeCl_3$, 6 H_2O comme catalyseur nous ont donné des résultats analogues.

Nous avons établi la structure des télomères à partir des microanalyses, des spectres de masse et de RMN. Dans tous les spectres de masse, les pics *m/e* suivants sont présents : M^+ (pic de masse), $M-Cl^{+\cdot}$ (arrachement du $Cl^\cdot$ en α du noyau aromatique), 125 correspondant à $C_6H_5-CCl\,H^{+\cdot}$; l'allure des pics de masse est liée au nombre d'atomes de chlore [6]. Les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent que le groupement $>CH-CH_2-$ constitue un système type AX_2 comportant trois raies A et deux raies X. Les valeurs J_{AX} varient de 5,9 à 6,1 Hz suivant la nature du groupement R; celles de $\Delta\nu/J$ sont comprises entre 19,8 et 20,2.

TABLEAU II

Télogène	Télomère	Rdt %	$\log_{10}$ Rdt	σ^*
$Cl-CCl_3$......	Tétrachloro-1.1.1.3 phényl-3 propane	95	1,978	2,9
$H-CCl_3$......	Trichloro-1.1.3 phényl-3 propane	25	1,398	0,49
$Br-CCl_3$......	Trichloro-1.1.3 bromo-1 phényl-3 propane	95	1,978	2,8
CCl_3-CCl_3....	Hexachloro-1.1.1.2.2.4 phényl-4 butane	70	1,845	2,65
CCl_2H-CCl_3...	Pentachloro-1.1.2.2.4 phényl-4 butane	51	1,707	1,94
$CClH_2-CCl_3$...	Tétrachloro-1.2.2.4 phényl-4 butane	31	1,491	1,05
CH_3-CCl_3....	Trichloro-2.2.4 phényl-4 butane	1	0	0

Nous reportons aussi dans le tableau II les résultats de la télomérisation du styrène avec les chlorométhanes [2] et avec le bromotrichlorométhane. Nous constatons que dans tous les cas la rupture C—Cl du groupement CCl_3 a lieu. Pour CCl_3Br, le résultat est différent de celui obtenu avec les autres systèmes catalytiques (thermique, rayonnement ultraviolet et γ) pour lesquels la rupture est C—Br [7]. La présence du groupement CCl_3 apparaît donc indispensable pour assurer la réactivité de ces composés.

La réactivité du télogène s'exprime par le rendement de la réaction, le rapport r_0 étant pris égal à l'unité.

Nous avons indiqué les valeurs des constantes σ^* de Taft caractérisant la polarité [8] des différents substituants R en série aliphatique. Le coefficient de corrélation entre $\log_{10}$ Rdt et σ^* pour les différents télogènes est trouvé égal à 0,989. La relation empirique (2) est établie

$$\log_{10} \text{Rdt} = 0{,}246\,\sigma^* + 1{,}25. \tag{2}$$

Si nous faisons l'hypothèse que la réaction est du premier ordre [9] nous pouvons écrire :

$$\log_{10} \text{Rdt} = \log_{10} \frac{k}{k_0}, \tag{3}$$

où k et k_0 sont les constantes de vitesse en prenant pour référence la réaction avec CH_3-CCl_3. Le coefficient ρ^* de Taft pour la réaction de

télomérisation considérée et le terme énergétique d'encombrement stérique ([10]) sont respectivement égaux à 0,246 et 1,25.

Par conséquent, nous avons pu établir une échelle de réactivité entre les différents télogènes de la série des chloroéthanes et la relier directement à la polarité des substituants.

(*) Séance du 9 avril 1973.

([1]) M. Asscher et D. Vofsi, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1887.

([2]) Y. Pietrasanta et G. Rigal, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2056.

([3]) I. B. Afanas'ev, T. N. Eryomina, S. A. Enzovatova et N. P. Leonova, *Zh. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 237.

([4]) E. Ts. Chukovskaya et R. Kh. Freidlina. *Zh. Org. Khim.*, 2, 1972, p. 468.

([5]) M. Asscher, *Thèse* (Wiezmann Institute, Rehovoth), 1967.

([6]) K. Biemann. *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*, Mc Graw Hill, 1962.

([7]) C. A. Barson, R. R. Mather et J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 2585 et réf. citées.

([8]) E. S. Gould. *Mechanism and structure in organic chemistry*, Holt, Rinemart, Winston, 1969.

([9]) C. Walling, *Free Radicals in solution*, J. Wiley, 1957.

([10]) M. S. Newman, *Sterics effects in organic chemistry*, Wiley, 1956.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
8, *rue de l'École Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge et par calorimétrie des interactions entre les groupements* C—H *de molécules aromatiques et quelques accepteurs de protons.* Note (*) de MM. **Henri Le Nours**, **Patrick Dorval** et **Pierre Saumagne**, transmise par M. Georges Champetier.

La formation de ponts d'hydrogène C—H...Y a été mise en évidence sur les vibrations de déformation hors du plan γ (C—H) et sur les vibrations de valence ν (C—H) de quelques dérivés aromatiques substitués. Les grandeurs thermodynamiques de l'association C—H...Y, constante d'association K_c, enthalpie d'association ΔH, ont été déterminées dans le cas où l'accepteur de protons est le diméthylsulfoxyde.

1. Mise en évidence des associations C—H...Y. — Nous avons déjà étudié l'action des solvants accepteurs de protons sur les vibrations de déformation hors du plan γ (C—H) du benzène, du furanne, thiophène, pyridine, cyclopentadiène et éthylène [(1), (2), (3)]. L'élévation du nombre d'ondes, la diminution du coefficient d'extinction moléculaire et l'élargissement de la bande d'absorption γ (C—H) ont été interprétés par la formation de liaisons hydrogène faibles à caractère électrostatique prédominant. Cette action des solvants accepteurs de protons apparaît d'ailleurs comme une bonne méthode d'étude des vibrations γ (C—H) de molécules aromatiques [(4), (5)].

Dans cette Note, nous présentons les résultats concernant les molécules de tribromo-2.3.5 thiophène, pentafluorobenzène, pentachlorobenzène, tétrachloro-1.2.4.5 nitrobenzène et trichloroéthylène, pour lesquelles l'acidité des groupements C—H est renforcée par la présence de substituants halogénés.

A. *Vibrations de déformation hors du plan* γ (C—H). — A la vibration de déformation hors du plan γ (C—H) ν_{19} de la molécule de pentafluorobenzène, dissoute dans le sulfure de carbone, correspond une bande intense et symétrique centrée à 832 cm^{-1} (*fig.* 1, courbe *a*). L'addition de quantités croissantes d'acétone fait apparaître du côté des plus grands nombres d'ondes une nouvelle bande attribuée au pont d'hydrogène C—H...O=C (*fig.* 1, *b* à *d*). On observe également la présence de deux bandes attribuées respectivement aux molécules libres et aux molécules associées pour les solutions dans la pyridine et le N, N-diméthylacétamide (*fig.* 1, *e* et *f*). Dans le cas de molécules comme le tétrachloro-1.2.4.5 nitrobenzène ou le pentachlorobenzène dissous dans les mêmes accepteurs de protons, on n'observe plus qu'une dissymétrie vers les plus grands

nombres d'ondes, dissymétrie attribuée au vibrateur C—H engagé dans un pont d'hydrogène.

B. *Vibrations de valence* ν (C—H). — Dans la région des vibrations de valence ν (C—H), on constate également l'existence de bandes libres et de bandes associées, comme le montre la figure 2 relative à la molécule de tribromo-2.3.5 thiophène par exemple. Allerhand et Schleyer avaient

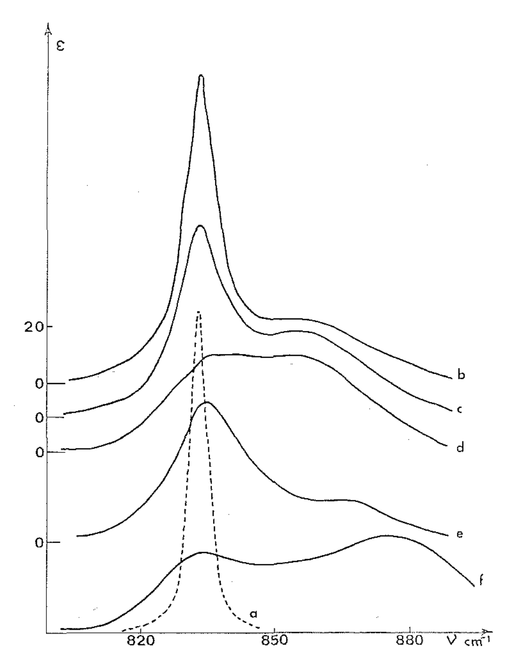


Fig. 1. — Spectres de la vibration γ (C—H) du pentafluorobenzène (0,4 M) dissous dans divers solvants. (*a* : CS_2; *b* : acétone 25 %-CS_2 75 %; *c* : acétone 50 %-CS_2 50 %; *d* : acétone; *e* : pyridine; *f* : N, N-DMA) (ε × 1; - - - ε/2.)

observé un comportement semblable des vibrations de valence de quelques molécules benzéniques ([6]).

2. Étude des grandeurs thermodynamiques de l'association C—H...Y. — L'existence de bandes d'absorption caractérisant les espèces libres et les espèces associées nous a permis d'évaluer les constantes d'association K_c des composés précédents avec le diméthylsulfoxyde en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les constantes K_c ont été déterminées par la méthode de Kagarise ([7]) appliquée à la bande associée ν (C—H).

A l'aide des constantes ainsi déterminées et en utilisant des mesures de calorimétrie selon une technique précédemment décrite ([8]), nous avons obtenu les enthalpies de complexation correspondantes.

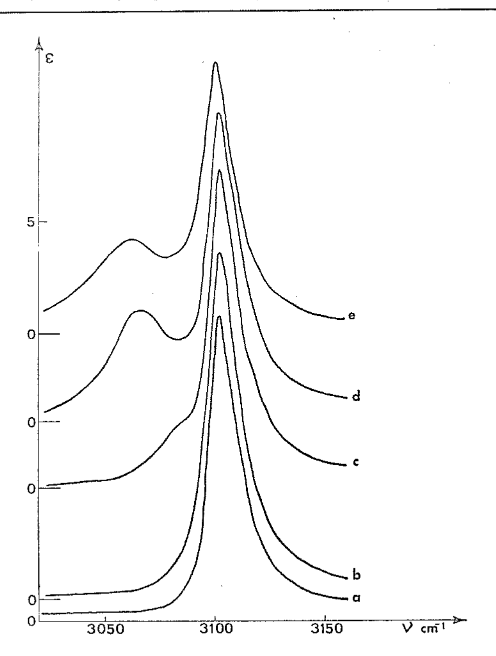


Fig. 2. — Absorptions de la vibration ν (C—H) du tribromo-2.3.5 thiophène (0,3 M) dissous dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et d'accepteurs de protons (0,6 M).
(*a* : CCl_4 pur; *b* : CH_3CN/CCl_4; *c* : $(C_2H_5)_2O/CCl_4$; *d* : $(CD_3)_2SO/CCl_4$; *e* : C_5D_5N/CCl_4.)

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

TABLEAU

Valeurs des constantes et des enthalpies de complexation avec le diméthylsulfoxyde dans le tétrachlorure de carbone

Donneur	K_c (l.mole⁻¹)	ΔH (kcal.mole⁻¹)
Tribromothiophène	0,30	—0,40
Trichloroéthylène	0,40	—0,80
Pentafluorobenzène	0,60	—0,80
Pentachlorobenzène	0,60	-
Tétrachloronitrobenzène	0,70	—0,80

[$t = 25°C$; la concentration en accepteur varie de 0,2 à 3 mole.l⁻¹; la concentration en donneur est maintenue constante : 0,2 à 0,4 mole.l⁻¹ suivant le composé étudié; dans tous les cas, les conditions définies par Person [9] pour la concentration en composant le plus dilué ont été respectées; l'erreur sur K_c et ΔH est estimée à 20 %.]

Les faibles valeurs de K_c montrent que l'acidité des composés aromatiques et éthyléniques étudiés est voisine de celle de halogénoformes [10], des carbures acétyléniques [11] et de la diphénylcétimine [12]. Quant aux

enthalpies d'association ΔH elles correspondent à des ponts d'hydrogène particulièrement faibles.

(*) Séance du 14 mai 1973.
(1) P. Dorval, Thèse, Brest, 1971.
(2) P. Dorval, J. Lauransan, J. J. Péron et P. Saumagne, *J. Mol. Struct.*, 2, 1968, p. 73.
(3) M. Sénéchal, P. Dorval et P. Saumagne, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1157.
(4) J. J. Péron, P. Saumagne et J. M. Lebas, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1651.
(5) G. Mille, G. Davidovics et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1662.
(6) A. Allerhand et P. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1715.
(7) R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta*, 19, 1968, p. 629.
(8) C. Madec, J. Lauransan et P. Saumagne, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 3149.
(9) W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 167.
(10) J. Devaure, *Thèse*, Bordeaux, 1968.
(11) P. V. Huong, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, 18, nº 9, 1963.
(12) E. Gentric, A. Le Narvor, J. Lauransan et P. Saumagne, *J. Chim. Phys.*, 1, 1972, p. 87.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Faculté des Sciences,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Corrosion intercristalline du titane et de ses alliages. Observations sur joints soudés.* Note (*) de MM. **Bernard de Gelas**, **Roland Tricot** et **René Castro**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence de certaines impuretés, en particulier le fer, dans le titane et ses alliages est susceptible, par précipitation intergranulaire de phases contenant ces impuretés dans des domaines définis de température, de conduire à une sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire dans certains milieux, avec des aspects qui s'apparentent à ceux déjà bien connus dans les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium.

La structure micrographique du titane et de ses alliages n'est généralement pas considérée comme un facteur notable en ce qui concerne leur résistance à la corrosion. Nous avons cependant observé, au cours d'essais de corrosion dans des acides forts, en laboratoire, un phénomène d'attaque préférentielle dans des zones voisines de joints soudés, zones où la structure micrographique avait été altérée par l'effet de la chaleur dégagée par l'opération de soudage; les échantillons avaient par ailleurs subi une corrosion générale appréciable. La figure 1 *a* et la coupe micrographique représentée sur la figure 1 *b* illustrent ces observations : il existe *deux* bandes d'attaque préférentielle parallèles et voisines l'une de l'autre de chaque côté du joint soudé (et sur chacune des faces de l'échantillon).

Ce phénomène varie en fonction de la teneur en impuretés (notamment Fe) et en éléments d'alliages (notamment Pd) du titane, ainsi que de la nature du milieu corrosif. Cependant son intensité ne paraît pas en relation univoque avec les facteurs signalés. Ainsi les attaques préférentielles observables sur les figures 1 *a* et 1 *b*, relatives à un échantillon de titane contenant 0,048 % en poids de fer, corrodé 9 h dans une solution aqueuse bouillante à 20 % en poids d'acide chlorhydrique, deviennent à peine perceptibles sur un échantillon de titane contenant 0,100 % de fer ou davantage. D'autre part, la présence de palladium conduit à un renforcement très marqué de la première bande d'attaque préférentielle qui prend alors une forme incisive (*fig.* 1 *c*) après 105 h d'exposition au même milieu; mais ce renforcement n'est pas observé après 105 h dans une solution aqueuse bouillante d'acide sulfurique à 40 % en poids.

L'examen des diagrammes d'équilibre binaires titane-fer (1) et titane-palladium (2) (*fig.* 3) montre que le maintien dans deux domaines de température respectivement immédiatement supérieure (θ_1) ou immédiatement inférieure (θ_2) aux limites de solubilité du fer ou du palladium dans les alliages considérés doit conduire à une structure d'équilibre formée d'une matrice de titane α contenant une phase minoritaire riche en élément d'alliage (TiFe ou Ti_4Pd). Ce schéma s'applique à des alliages de titane

courants qui contiennent de 0,020 à 0,200 % en poids de fer (titane dit « commercial ») ou 0,2 % de palladium associé à environ 0,030 % de fer (alliage titane-palladium). Des maintiens isothermes de 2 à 100 mn effectués autour de 880°C (θ_1) et 500°C (θ_2) font effectivement apparaître dans ces

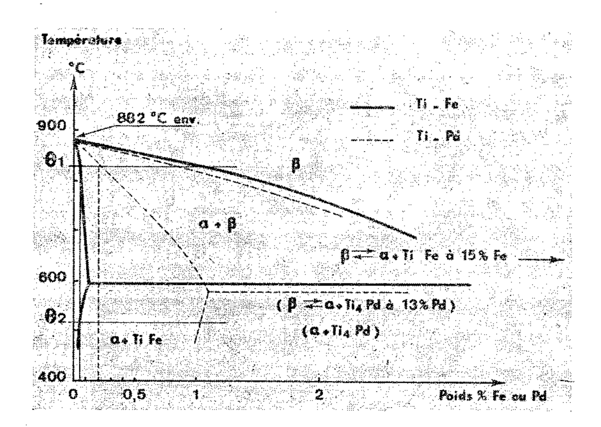


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre et températures de « sensibilisation » θ_1 et θ_2.

alliages une phase visible par micrographie optique aux joints des grains. Des examens en microscopie électronique par transmission et à l'aide de la microsonde de Castaing montrent que cette phase est constituée, soit de titane de structure centrée contenant 10 à 15 % de fer (cas du titane commercial), soit de titane de structure hexagonale contenant 5 à 10 % de palladium (3) ainsi qu'une certaine quantité de fer (alliage titane-palladium). Si le titane contient plus de 0,100 % de fer environ, cette phase intergranulaire est déjà préexistante; elle est renforcée par le maintien isotherme.

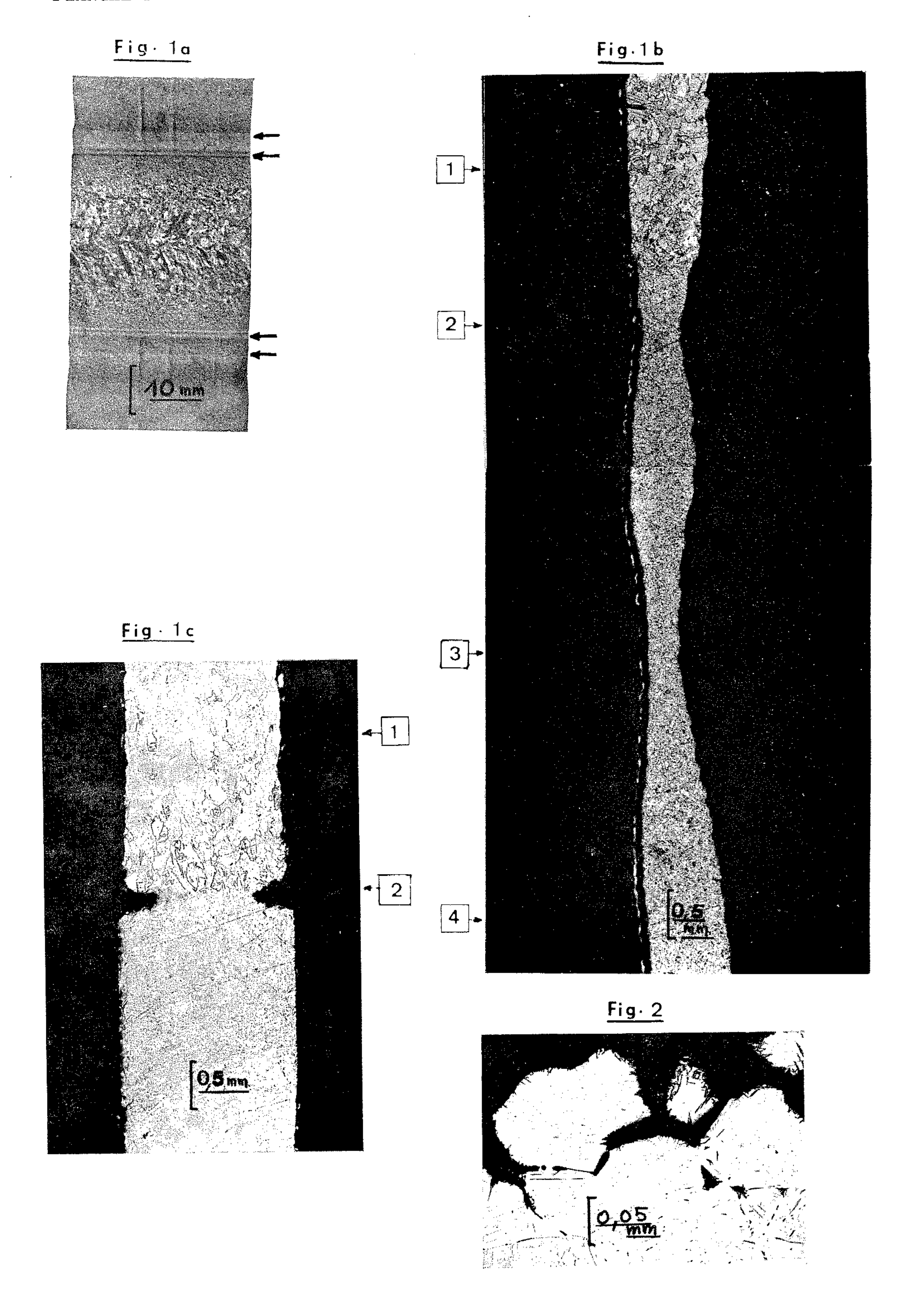
Explication de la Planche

Fig. 1 *a*. — Aspect d'un joint soudé en titane après corrosion dans l'acide chlorhydrique à 20 % bouillant.

Fig. 1 *b*. — Coupe micrographique de la zone affectée par la chaleur sur le même échantillon : (1) zone portée dans le domaine β lors de la soudure, voisine du cordon fondu; (2) première bande d'attaque préférentielle; (3) deuxième bande d'attaque préférentielle; (4) métal de base.

Fig. 1 *c*. — Coupe micrographique de la zone affectée par la chaleur sur un échantillon d'alliage titane-palladium après corrosion dans l'acide chlorhydrique bouillant [repères (1) et (2) comme sur la figure 1 *b*].

Fig. 2. — Coupe micrographique au voisinage de la surface d'un échantillon d'alliage titane-palladium ayant subi un maintien préalable de 15 mn à 860°C puis corrodé dans l'acide chlorhydrique.


Fig. 1a
10 mm
Fig. 1b
1
2
3
4
0,5 mm
Fig. 1c
1
2
0,5 mm
Fig. 2
0,05 mm

Les échantillons ainsi traités peuvent donc présenter une résistance à la corrosion inférieure à celle du métal de départ (*fig.* 4 et 5); l'examen micrographique en coupe de ces échantillons « sensibilisés » par traitement thermique dans les zones de température précitées et soumis à l'essai de corrosion en milieu acide montre qu'ils ont subi une *corrosion intercristalline* très marquée (*fig.* 2), alors que des échantillons simplement recuits à 650°C ne subissent qu'une corrosion uniforme.

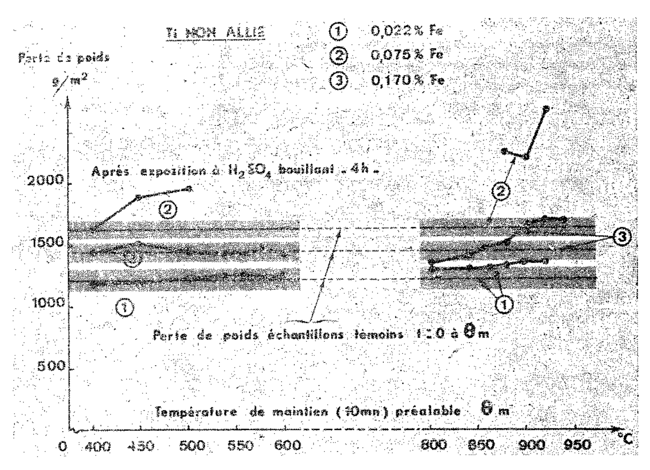


Fig. 4. — Corrosion d'échantillons de titane commercial ayant subi un maintien préalable à température θ_m.

L'existence de deux températures de sensibilisation θ et θ_2 peut donc expliquer l'observation des deux bandes de corrosion marquée visibles (*fig.* 1 *a*) de chaque côté du joint soudé.

Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

— attaque préférentielle des phases intergranulaires formées par les traitements thermiques sensibilisants. Cette hypothèse est cependant peu vraisemblable lorsque la phase précipitante contient davantage de palladium, lequel augmente la résistance à la corrosion (4);

— attaque préférentielle des zones voisines des joints de grains par suite de l'appauvrissement de ces zones en palladium ou en fer. Cette hypothèse, qui pourrait être vraisemblable dans le cas du palladium, l'est moins dans le cas du fer : des essais ont montré qu'une teneur globale en fer basse (0,010 %) ne conduisait pas à une modification importante de la vitesse de corrosion du titane;

— attaque préférentielle des zones voisines des joints de grains qui seraient en position anodique par rapport à la phase intergranulaire cathodique.

Des observations faites au niveau de la pratique industrielle nous ont montré que ce type de phénomène était également observable dans divers milieux acides où la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages est limitée. Des expériences faites par Cotton et Green [5] notamment en milieu acide nitrique confirment ce point de vue; ces auteurs avaient en effet observé un comportement anormal des soudures de titane commercial dans ce milieu sans toutefois analyser de plus près le phénomène.

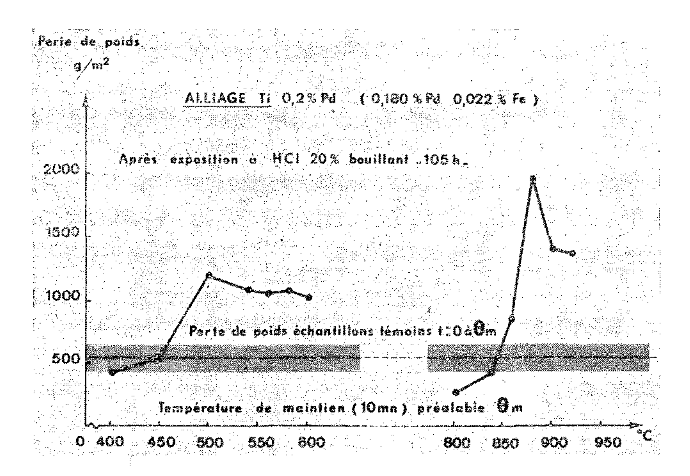


Fig. 5. — Corrosion d'échantillons d'alliage titane-palladium ayant subi un maintien préalable à température θ_m.

Ainsi, le titane et ses alliages apparaissent dans certains cas, et en particulier dans les zones avoisinant leurs soudures, sensibles à des phénomènes de corrosion intercristalline qui peuvent être rapprochés en ce qui concerne leur phénoménologie, et peut-être leur mécanisme, de ceux déjà connus dans le cas des aciers inoxydables austénitiques ou des alliages d'aluminium.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) E. K. Molchanova, *Phase diagram of titanium alloys*, Israël; *Prog. Scient. Transl.*, 1965 (Oldbourne Press).

(2) E. Raub et E. Röschel, *Z. Metallkde*, 59, 1968, H 2, p. 112.

(3) H. W. Rosenberg et D. B. Hunter, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 223, avril 1965, p. 681.

(4) B. de Gelas, L. Seraphin, R. Tricot et R. Castro, *Rev. Métallurgie*, 70, n° 1, janvier 1973, p. 1-17.

(5) J. B. Cotton et M. L. Green, *Proc. 3rd Int. Congr. on Metallic Corrosion*, Moscou, I, 1966, p. 303.

Société Ugine-Aciers,
Centre de Recherches métallurgiques,
73400 *Ugine.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE — *Étude de la variation thermique du taux de gonflement à l'équilibre de réticulats-modèle préparés par copolymérisation séquencée anionique* (*) Note de MM. **Arnaud Haeringer**, **Gérard Hild**, **Paul Rempp** et **Henri Benoit**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la variation du taux de gonflement de réticulats de polystyrène préparés par voie anionique, en fonction de la température, a été effectuée en présence de benzène et de cyclohexane. La discontinuité observée dans les courbes Q (T) relatives aux mesures dans le cyclohexane est attribuée à l'effet de la température θ du système.

Il est bien connu que la variation thermique du rayon de giration $\bar{r}^2$ ou de la viscosité intrinsèque $|\eta|$ d'un polymère à chaîne linéaire dépend de la qualité thermodynamique du solvant. En milieu « bon » solvant la variation de $\bar{r}^2$ ou de $|\eta|$ avec la température est faible ([1]). Au contraire, dans un solvant θ, la variation thermique de ces paramètres est importante, en particulier au voisinage de la température θ du système [([1]), ([2])].

Il nous a paru intéressant d'examiner la variation en fonction de la température du taux de gonflement de réticulats-modèle préparés par copolymérisation séquencée anionique, selon une méthode mise au point au laboratoire ([3]). Ces gels sont caractérisés par la longueur quasi constante des éléments linéaires compris entre deux points de ramification (nœuds) successifs. La fonctionnalité f des nœuds n'est pas accessible directement à l'expérience, mais dans un travail récent ([4]) nous avons pu montrer que f est de l'ordre de 4 ± 1 pour les gels de polystyrène dont il s'agit ici.

Les mesures du taux de gonflement à l'équilibre ont été effectuées selon une méthode déjà décrite ([5]), dans deux solvants : le benzène, « bon » solvant du polystyrène, et le cyclohexane, qui est à 34,5°C un solvant θ du polystyrène linéaire. Les résultats de nos mesures sont rassemblés au tableau; ils appellent quelques commentaires.

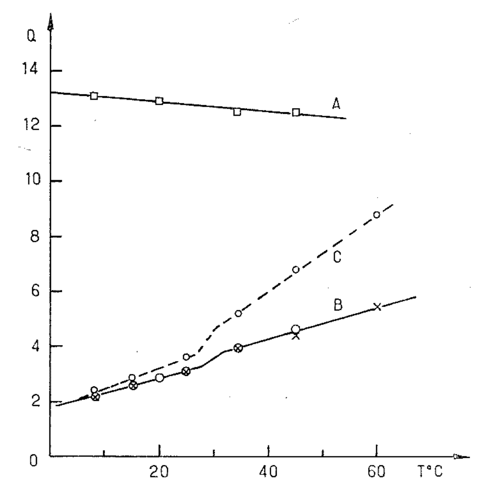
— On constate en premier lieu qu'en milieu benzénique la variation du taux de gonflement Q avec la température est de faible amplitude; Q décroît très légèrement quand T augmente, ce qui s'explique par un faible accroissement des forces de rappel élastiques, alors que le paramètre d'expansion et les interactions à courte distance sont pratiquement indépendantes de la température (courbe A).

— Les mesures effectuées dans le cyclohexane traduisent une expansion marquée du réseau dans le domaine de température concerné. La comparaison des valeurs relatives aux gels 1947 et 1977, dont les éléments linéaires sont de longueur quasi identique, permet d'établir que la reproductibilité des mesures est satisfaisante, quoique les taux de gonflement observés soient faibles.

TABLEAU

Gel nº	Solvants	M	Taux de gonflement mesurés à T°C: 8	15	20	25	34,5	45	60
1947.	Benzène.......	14 500	13,1	–	12,9	–	12,5	12,5	–
1947.	Cyclohexane...	14 500	2,1	2,5	2,9	$3,1_5$	3,9	4,6	–
1977.	» ...	14 700	2,2	2,6	–	3,1	3,9	$4,4_5$	5,5
1872.	» ...	31 500	2,2	2,8	–	3,6	5,2	6,8	8,8
1872.	Benzène.......	31 500	–	–	24,3	–	–		

Sur la figure (courbes B et C) les valeurs de Q sont portées en fonction de la température. Elles se placent sur une courbe qui comporte deux portions linéaires séparées par une zone de transition située aux alentours



Variation du taux de gonflement en volume en fonction de la température :
(A) gel nº 1947 dans le benzène;
(B) gels nºs 1947 et 1977 dans le cyclohexane;
(C) gel nº 1872 dans le cyclohexane.

de 30°C. On voit donc que le comportement d'un gel gonflé par un mauvais solvant est très différent de celui du même gel dans un bon solvant.

Il nous paraît raisonnable de faire l'hypothèse que le comportement anormal observé est lié au fait qu'à 35°C on passe par la température θ du système, température que l'on peut définir comme la température de démixtion d'un polymère linéaire de masse infinie dans le solvant considéré. Au-dessous de cette température le réticulat est peu gonflé puisqu'il ne contient qu'environ 50 % de cyclohexane. Au-dessus de cette zone de transition l'expansion du réseau est d'autant plus marquée que les éléments linéaires qui le constituent sont plus longs. De récents travaux [(7), (8), (9)] ont toutefois remis en cause la notion de température θ pour les polymères ramifiés : on y observe un abaissement sensible de cette température, par rapport à celle qui caractérise les homologues linéaires dans le même solvant θ. Cet abaissement est lié à la densité en segments

qui est plus élevée dans les molécules ramifiées que dans leurs homologues linéaires de même masse moléculaire.

On peut donc se demander si le fait que la transition observée se situe à moins de 5°C en dessous de la température θ du polystyrène linéaire, dans le cyclohexane, est compatible avec la densité en segments dans le gel. Un calcul simple montre que la densité moyenne en segments dans le gel 1947 à 35°C est de $1{,}37.10^{-3}$ segments/Å³, le taux de gonflement étant de 4. La densité en segments au centre de gravité d'une molécule de polystyrène linéaire (M = 15 000) en milieu θ est de $2{,}22.10^{-3}$ segments/Å³. Il faut noter qu'à une concentration de 25 % les molécules se recouvrent largement. Il apparaît donc que dans un gel réticulé, en dépit des ramifications nombreuses, la densité en segments n'est pas sensiblement différente de ce qu'elle est dans la pelote macromoléculaire d'un homologue linéaire. Aussi ne doit-on pas s'étonner que l'abaissement constaté de la température θ n'excède pas 3 à 5°C.

Ces quelques observations indiquent donc que la température θ se manifeste dans les gels de polystyrène, en présence de cyclohexane, par une discontinuité dans la variation thermique du taux de gonflement. Cette discontinuité n'est pas prévue par les théories classiques du gonflement. Si elle se confirme elle devrait pouvoir s'interpréter dans le cadre de la théorie de Ptitsyn (10) qui prévoit, en dessous du point théta une transition entre chaîne gaussienne et chaîne compacte (« supercoiled » chain).

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) P. J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.), 1953, p. 622.
(2) G. Delmas et D. Patterson, *Polymer*, 7, 1966, p. 513.
(3) P. Weiss, G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 249.
(4) A. Haeringer, G. Hild, P. Rempp et H. Benoit, *Makromol. Chem.* (à paraître).
(5) P. Weiss, J. Herz et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 141, 1971, p. 145.
(6) G. Champetier, *Chimie macromoléculaire*, II, Hermann, Paris, 1972.
(7) D. Decker, *Makromol. Chem.*, 125, 1969, p. 136.
(8) J. G. Zilliox, *Makromol. Chem.*, 156, 1972, p. 121.
(9) F. Candau, P. Rempp et H. Benoit, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 627.
(10) O. B. Ptitsyn, A. K. Kron et Yu Ye Eizner, *J. Polymer Sci.*, 16 C, 1968, p. 3509.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure à feuillets du poly D-L-glutamate de benzyle alterné.* Note (*) de MM. **Bernard Lotz**, **Frédéric Heitz** et **Gérard Spach**, transmise par M. Georges Champetier.

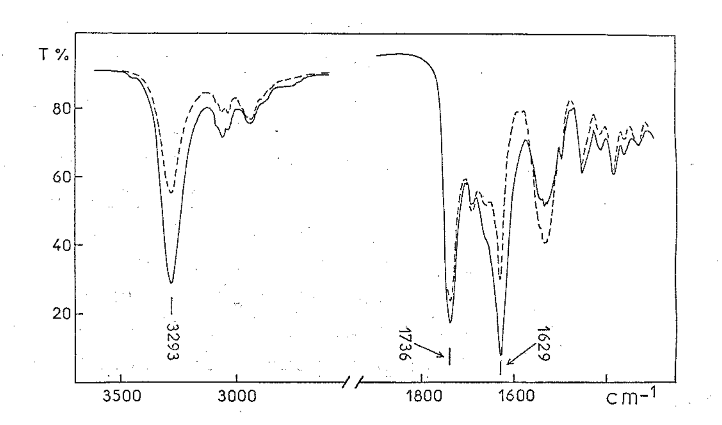
La structure à feuillets du poly D-L-glutamate de benzyle alterné a été étudiée à l'état solide. Un modèle est proposé, qui tient compte des conditions stériques et des résultats obtenus par diffraction. Dans les chaînes, les résidus D et L adoptent une conformation voisine de celle qu'ils ont respectivement dans les hélices α gauche et droite.

Les modèles polypeptidiques de structures à feuillets, dits β, proposés à l'origine par Pauling et Corey ([1]), sont de deux types : à feuillets plissés ou à feuillets ridés. Le premier modèle convient aux polypeptides optiquement purs, alors que le second a été décrit pour un mélange équimoléculaire de chaînes de résidus de configuration D et de chaînes de résidus de configuration L. Dans les deux cas, les chaînes polypeptidiques peuvent être parallèles ou antiparallèles. Expérimentalement, on a trouvé pour des polypeptides de synthèse optiquement purs des assemblages β en feuillets plissés de chaînes antiparallèles, disposées longitudinalement ou transversalement (cross β) ([2]) à l'orientation de l'échantillon. Récemment, le modèle en feuillets ridés a été proposé pour rendre compte de la forme I de la polyglycine ([3]).

Aucun modèle de structure à feuillets n'a été décrit pour des polypeptides contenant à la fois des résidus de configuration D et L dans la chaîne; les modèles précédents ne peuvent convenir car des empêchements stériques se manifestent au niveau des atomes de carbone β. Toutefois, on constate que le spectre d'absorption infrarouge d'une fraction de poly D-L-glutamate de benzyle alterné comporte les bandes attribuées habituellement à une structure β antiparallèle (1635 et 1695 cm^{-1}) ([4]). Nous décrivons ici des résultats plus complets obtenus sur cette forme avec un nouvel échantillon.

Préparation et caractérisation du polymère. — Le polymère a été préparé par polycondensation dans le benzène de l'ester 2-hydroxyphénylique ([5]) du tétra D-L-D-L-glutamate de benzyle ([6]). Après dialyse du polymère dans le diméthylformamide, la fraction de structure de type β est isolée par extraction répétée à l'éthanol chaud. Elle est soluble dans le chloroforme et d'autres solvants organiques. La valeur de la viscosité intrinsèque mesurée dans l'acide dichloracétique est de 7,2 $ml.g^{-1}$ à 25°C, ce qui permet d'estimer la masse moléculaire de l'échantillon à environ 8 000. La mesure du pouvoir optique rotatoire dans l'acide trifluoracétique ne permet pas de déceler une rotation mesurable. La densité, mesurée sur une pastille fortement comprimée, est de 1,30 g/cm^3.

Le spectre d'absorption infrarouge enregistré avec un film orienté est reporté dans la figure. Il fait apparaître les bandes considérées comme caractéristiques par leur position d'une structure β, en particulier la bande amide I à 1629 cm^{-1}, accompagnée d'un épaulement à 1692 cm^{-1}, et la bande amide II à 1530 cm^{-1}. Une bande de faible intensité est visible à 1660 cm^{-1}, sans doute due à une fraction non éliminée de conformation de type α [6]. En solution dans le chloroforme, le spectre infrarouge est analogue à celui obtenu à l'état solide en l'absence d'orientation. En solution dans le diméthylsulfoxyde par contre, la bande amide I se trouve à 1665 cm^{-1}, ce qui est peut-êre l'indice d'une conformation désordonnée.



Spectre en lumière infrarouge polarisée
d'un film obtenu à partir d'une solution dans le chloroforme.
——— vecteur électrique parallèle à la direction d'étirement;
- - - - - vecteur électrique perpendiculaire à la direction d'étirement.

Détermination de la structure a feuillets. — L'examen en lumière infrarouge polarisée d'un film orienté révèle un dichroïsme parallèle à la direction d'orientation pour les bandes amide A et amide I, perpendiculaire pour la bande amide II et l'épaulement de la bande amide I (*fig.*). Ces résultats sont compatibles avec une conformation de chaînes étendues disposées transversalement. Ceci est confirmé par la diffraction des rayons X et des électrons, techniques qui apportent des renseignements supplémentaires.

Les clichés de rayons X sur des fibres orientées, obtenues à partir d'une solution dans le *m*-crésol, montrent un arc méridien intense correspondant à un espacement de 4,77 Å, attribuable à la distance séparant deux chaînes reliées par des liaisons hydrogène. Sur l'équateur, on distingue plusieurs arcs, dont une raie intense à 21 Å.

La diffraction des électrons sur de petits monocristaux, ayant environ 10 μ sur 1 μ, précipités à partir d'une solution dans le dioxanne par lente

diffusion d'eau, permet de déterminer la projection de la maille cristalline sur le plan normal à l'axe des chaînes. Les axes *a* et *b* sont orthogonaux; les taches intenses peuvent être indexées avec une maille de paramètres $a = 4,76$ Å et $b = 22,5$ Å. Plusieurs taches de faible intensité requièrent toutefois une maille double ($a = 9,52$ Å), ce qui suggère une structure à chaînes antiparallèles. Les essais d'orientation des films au séchage n'ont pas permis d'obtenir l'orientation nécessaire pour établir la géométrie de la maille et la période sur l'axe des chaînes. Cette dernière n'a pu être décelée non plus par les rayons X sur les clichés de fibres; on peut néanmoins l'estimer à partir de la densité mesurée et des dimensions connues *a* et *b* de la maille. Selon que l'on prend la valeur de *b* déterminée par la diffraction des électrons ou des rayons X on obtient pour *c* une valeur comprise entre 5,2 et 5,6 Å. Elle est nettement inférieure à celle, comprise entre 6,5 et 7,0 Å, trouvée dans les structures à feuillets plissés ou ridés, et indique que les chaînes possèdent une conformation originale.

Modèle de conformation. — Pour expliquer les résultats cristallographiques, nous proposons un modèle qui tient compte du fait que la structure primaire est formée de résidus de même nature chimique mais dont la configuration est alternativement gauche et droite. Les angles φ et ψ [7] caractérisant la conformation de ces résidus peuvent donc prendre des valeurs identiques au signe près, par exemple $\varphi_L = -\varphi_D$. Compte tenu de cette donnée, Scheraga [8], après Miller [9], a montré que pour que le squelette soit rectiligne, les valeurs des angles φ et ψ d'un même résidu devaient être voisines ($\varphi_L \simeq \psi_L$). L'examen des cartes conformationnelles montre alors que pour respecter ces deux conditions, il n'y a stériquement que deux possibilités.

— Le premier modèle est représenté par un squelette complètement étiré ($\varphi_L = 180°$), à partir duquel les chaînes latérales pointent toutes dans la même direction. Ce modèle peut être exclu, sa période sur l'axe des chaînes principales étant supérieure à 7 Å pour deux résidus.

— Dans le deuxième modèle, les résidus adoptent une conformation voisine de celle de l'hélice α ($\varphi_L \simeq \psi_L \simeq -50°$). Pour une distance séparant deux atomes de carbone α de même configuration, que nous avons évaluée entre 5,2 et 5,6 Å, on calcule que l'angle φ_L devrait être compris entre -45 et $-60°$. Alors que dans les formes β décrites jusqu'ici, les groupes carbonyle de la liaison peptidique pointent alternativement dans des directions opposées, dans ce modèle ces mêmes groupes pointent d'un même côté du squelette, tandis que les chaînes latérales sont de part et d'autre du feuillet. Une chaîne peut échanger des liaisons hydrogène avec les chaînes voisines qui peuvent être parallèles ou, comme le suggèrent les résultats expérimentaux, antiparallèles à la première. L'étude de modèles moléculaires montre en outre que la disposition particulière

des groupes C=O et NH permet deux types d'assemblage des chaînes dans le feuillet. Ils se déduisent l'un de l'autre en décalant une chaîne sur deux de $c/2$. Dans les deux cas, la liaison hydrogène a des dimensions et une géométrie normales.

En conclusion, les résultats expérimentaux obtenus sur la structure en feuillets du poly D-L-glutamate de benzyle alterné permettent de suggérer que le squelette polypeptidique présente un aspect original et que les résidus D et L adoptent une conformation voisine de celle observée dans les hélices α respectivement gauche et droite. Il semble vraisemblable que ce modèle (β_{DL}) soit valable pour tous les poly D-L-peptides alternés.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 39, 1953, p. 253.
(2) A. Elliott, dans *Poly-α-amino-acids*, édité par G. D. Fasman, Dekker Inc., New-York, 1967, p. 168.
(3) B. Lotz, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1907.
(4) F. Heitz et G. Spach, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 429.
(5) Y. Trudelle, *Chem. Commun.*, 1971, p. 639.
(6) G. Spach et F. Heitz, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1373.
(7) Commission de Nomenclature, *J. Mol. Biol.*, 52, 1970, p. 1.
(8) F. T. Hesselink et H. A. Scheraga, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 455.
(9) W. G. Miller, D. A. Brant et J. P. Flory, *J. Mol. Biol.*, 23, 1967, p. 67.

B. L. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg-Cedex;*

F. H. et G. S. : *Centre de Biophysique moléculaire, avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du tribromure d'antimoine en milieu homogène.* Note (*) de Mme **Geneviève Goetz** et M. **Maurice J. F. Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

Une nouvelle méthode de préparation du tribromure d'antimoine est proposée et comparée à celles qui sont déjà connues. La réaction est conduite en phase homogène à partir de pentachlorure d'antimoine et de bromure d'acétyle. Un rendement de l'ordre de 60 % par rapport à l'antimoine est obtenu pour des rapports brome/antimoine supérieurs à 5.

Dans le cadre d'une étude du système $SbCl_5$-CH_3COBr, en milieu organique polaire et non polaire ([1]), nous avons pu mettre en évidence la formation d'espèces bromées de l'antimoine (III). L'utilisation du tétrachlorure de carbone comme solvant pour le mélange $SbCl_5$-CH_3COBr a permis de mettre au point une méthode de préparation intéressante de $SbBr_3$.

La préparation du tribromure d'antimoine ne présente pas de difficultés; toutefois, les auteurs ont, jusqu'à présent, proposé des méthodes où des manipulations plus ou moins compliquées étaient nécessaires; nous présentons ici une méthode permettant d'obtenir facilement et rapidement du tribromure d'antimoine de pureté satisfaisante. La synthèse directe de $SbBr_3$ à partir de ses éléments a souvent été étudiée [([2]) à ([7])]; l'oxydation est brutale et le produit de réaction récupéré le plus souvent par distillation; C. E. Revzin et coll. [([8]), ([9])] présentent une méthode douce, en phase hétérogène, en présence de tétrachlorure de carbone, où $SbBr_3$ cristallise avec un taux d'impuretés inférieur à 1 %. Les méthodes de substitution autour de l'antimoine (III) sont courantes, le produit de départ étant le plus souvent Sb_2O_3 ; les réactifs utilisés sont le brome moléculaire ([10]), le bromure de potassium [([11]) à ([13])], le tribromoborane [([14]), ([15])], le bromure d'aluminium ([16]). On peut aussi utiliser la réduction de Sb (V) : décomposition de $SbBr_5$, Et_2O [([17]), ([18])] et bromation-réduction de Sb_2O_5 par BBr_3 [([14]), ([15])].

Nous utilisons une réaction analogue, en phase homogène, où par simple mélange de solutions de pentachlorure d'antimoine et de bromure d'acétyle dans le tétrachlorure de carbone, le tribromure d'antimoine, formé au sein de la solution, cristallise par refroidissement.

Mode opératoire. — A une solution de 8,65 ml de $SbCl_5$ dans 11,4 ml de CCl_4, on ajoute lentement 25 ml de CH_3COBr. Dès l'addition des premières gouttes de réactif, une coloration orangé à grenat se développe au sein de la solution, tandis que le composé $CH_3COSbCl_5Br$, jaune, préci-

pite; ce composé se dissout au fur et à mesure de l'addition du bromure d'acétyle; les réactions sont exothermiques et doivent être menées avec précaution pour éviter un dégagement du brome qui se forme dans le milieu réactionnel. En fin de réaction, le précipité formé a disparu; la solution tiède ($\sim 40^{\circ}C$) est refroidie ($\sim -15^{\circ}C$); $SbBr_3$ y cristallise en aiguilles et peut être récupéré par filtration sur verre fritté ou même par simple décantation des eaux mères et lavage par du solvant froid.

Optimisation du rendement :

$$R = \frac{n(Br)}{n(Sb)} = \frac{\text{nombre d'at-g. de brome présent dans le milieu réactionnel}}{\text{nombre d'at-g d'antimoine présent dans le milieu réactionnel}},$$

M (Sb) = concentration d'antimoine en at-g/l dans le milieu réactionnel

$$\rho = \frac{\text{nombre de moles de } SbBr_3 \text{ recueillies} \times 100}{\text{nombre d'at-g. d'antimoine présent dans le milieu réactionnel}}.$$

Lorsqu'on mélange des solutions de pentachlorure d'antimoine et de bromure d'acétyle dans des proportions telles que $R \sim 1$, on obtient le composé $CH_3COSbCl_5Br$ [19]; ce n'est que pour $R \geq 4$ que l'on peut préparer $SbBr_3$, des solutions pour lesquelles $2 < R < 4$ laissant cristalliser un mélange des deux composés. Pour déterminer le meilleur mode opératoire, nous avons étudié les rendements ρ obtenus pour diverses concentrations des réactifs (tableau). Nous constatons que les meilleurs rendements sont de l'ordre de 60 %; on les obtient à partir de solutions concentrées où le taux de bromure d'acétyle utilisé est élevé ($R = 6,9$); pour $R \geq 5$ les rendements obtenus sont voisins de 60 % mais ils sont particulièrement faibles pour $R < 5$; ce fait est attribué à un défaut de bromure d'acétyle

Tableau

Rendement ρ de la préparation en fonction de la concentration des réactifs

M (Sb) R.....	4	4,5	5	6	6,9
0,5............	–	–	53,5	–	–
1..............	38	42	58	60	62 (*)
1,5............	–	–	59	–	–
2..............	–	44	61,5 (*)	–	–

(*) Pas de solvant dans ces solutions.

par rapport à la stœchiométrie de la réaction de formation du tribromure d'antimoine [1]. Cependant, comme la réaction est d'autant plus vive que les composés de départ sont plus concentrés, nous choisirons comme conditions optimales :

$$R = 5, \quad M(Sb) = 1,5.$$

Dans ces conditions, nous avons tenté d'améliorer le rendement en utilisant comme milieu réactionnel de départ, pour une deuxième préparation, les eaux mères de la précédente; dans ce cas, si l'on ajoute $SbCl_5$ et CH_3COBr dans un rapport 1 : 3, on recueille sous forme de $SbBr_3$ 70 % de l'antimoine ajouté.

PURETÉ DES PRODUITS OBTENUS, RECTIFICATION. — Le tribromure d'antimoine a été identifié grâce à son spectre Raman, analogue à ceux qu'ont publié Evans ([20]) et Chemouni ([21]). Les dosages d'antimoine et de brome permettent d'estimer la pureté du produit obtenu; celle-ci dépend peu de la pureté des réactifs.

Avec des produits de départ rectifiés (CCl_4 puriss. « Fluka », séché sur tamis moléculaires, CH_3COBr puriss. « Fluka » et $SbCl_5$ pour chromatographie « Merck ») taux d'impuretés est de 0,7 %; avec des produits moins purs (CCl_4 pur, CH_3COBr et $SbCl_5$ sans spécification, « Prolabo »), il atteint 0,9 %.

$SbBr_3$ peut être purifié par recristallisation dans de nombreux solvants entre 25 et — 10°C (1.2-dichloréthane, nitrométhane, par exemple); dans ce cas, après une opération, le produit obtenu contient moins de 0,1 % d'impuretés.

La préparation du tribromure d'antimoine à partir de pentachlorure et de bromure d'acétyle est donc particulièrement simple et rapide; les produits de départ sont aisément disponibles et peuvent être employés sans purification poussée; il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant parfaitement sec, le bromure d'acétyle réagissant avec l'eau résiduelle; pour cette même raison, le tribromure d'antimoine est protégé de l'humidité par ses eaux mères; les conditions de réaction sont assez douces et le travail en phase homogène permet de récupérer facilement un produit pur; enfin, si les rendements obtenus par cette méthode sont peut-être insuffisants pour justifier son utilisation lors de la préparation de grosses quantités de tribromure d'antimoine, l'extrême facilité des manipulations nécessaires en fait une méthode de choix pour une préparation au laboratoire.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) G. GOETZ et M. J. F. LEROY (à paraître).
(2) M. SERULLAS, *Ann. Chim. Phys.*, 38, 1928, p. 320.
(3) J. P. COOKE, *Proc. Amer. Acad.*, 13, 1877, p. 52 et 75.
(4) M. BALLARD, *Ann. Chim. Phys.*, 32, 1826, p. 337; *Pogg. Ann.*, 8, 1826, p. 325.
(5) H. H. WILLARD et R. K. MACALPINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 797.
(6) W. BILTZ et A. SAPPER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 203, 1932, p. 282.
(7) J. NICKLES, *Comptes rendus*, 48, 1859, p. 838.
(8) G. E. REVZIN, S. M. ARXIPOV et V. D. ZAMEDYANSKAYA, *Metody Poluch. Khim. Reaktivov Prep.*, 1967, p. 162; *Chem. Abstr.*, 69, 56576.
(9) G. E. REVZIN et S. M. ARKIPOV, *Prom. Khim. Reactivov Osobo Chist. Veshchestv*, n° 10, 1967, p. 26; *Chem. Abstr.*, 70, 83745.
(10) ODDO et GIACHERY, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 56.
(11) TOLLOCZKO et MEYER, *Kosmos*, 35, 1910, p. 641.
(12) R. W. E. MAC IVOR, *Chem. News*, 29, 1874, p. 179.

(13) A. C. Vournazos, *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 526.
(14) M. F. Lappert et B. Prokai, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 129.
(15) P. M. Druce, M. F. Lappert et P. N. K. Riley, *Chem. Comm.*, 1967, p. 486.
(16) M. Schmeisser et H. Jenkner, Brevet Ger. n° 945.757, 26 juillet 1956; *Chem. Abstr.*, 52, 20943 *a*.
(17) J. Nickles, *Ann. Chim. Phys.*, 62, 1861, p. 230.
(18) A. Raynaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 27, 1920, p. 411.
(19) G. Goetz, M. Deneux et M. J. F. Leroy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 29.
(20) J. C. Evans, *J. Mol. Spectroscopy*, 4, 1960, p. 435.
(21) E. Chemouni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 2317.

Laboratoire de Chimie minérale,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Strasbourg
(du L. A. 134,
Laboratoire de Chimie minérale
et structurale),
Université Louis Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques et les défauts de structure du sesquioxyde d'holmium à haute température.* Note (*) de

M. **Yves Wilbert**, Mmes **Hélène Breuil** et **Nicole Dherbomez**, transmise par M. Georges Champetier.

Ho_2O_3, oxyde quasi stœchiométrique est à haute température un semi-conducteur mixte et amphotère. La conductivité électronique est due dans la région de type *p* à des oxygènes interstitiels O_i une fois ionisés et dans la région de type *n* à des lacunes d'oxygène $V_0^{\cdot\cdot}$ deux fois ionisées.

Nous avons étudié les propriétés thermogravimétriques, radiocristallographiques et électriques du sesquioxyde d'holmium Ho_2O_3, d'une pureté de 99,9 %, en fonction de la pression d'oxygène [(1) à (4)].

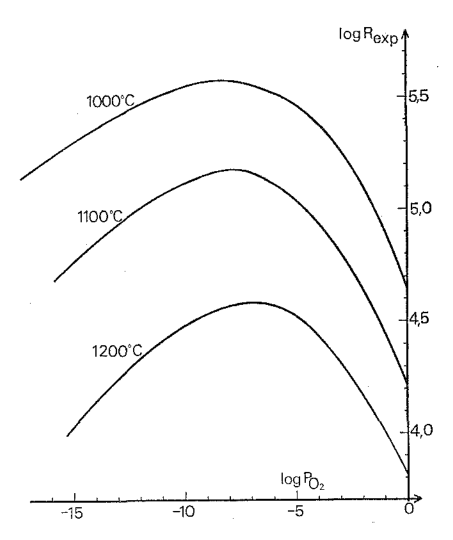


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique de Ho_2O_3, cubique type C, en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme $\log R_{exp}$, $\log p_{O_2}$).

Les analyses thermogravimétriques et de diffraction X ont confirmé dans tous les domaines de températures (1000-1200°C) et de pressions d'oxygène ($10^{-18} < p_{O_2} < 1$ atm) considérés que l'oxyde Ho_2O_3 est pratiquement stœchiométrique à la précision des mesures (variation du rapport oxygène/holmium inférieure à 10^{-3}) et qu'il cristallise uniquement dans le système cubique type C des sesquioxydes des lanthanides avec $a = 10{,}606$ Å [(5) à (7)].

Les défauts de structure, imperceptibles à la thermobalance, sont mis en évidence par les variations isothermes des propriétés électriques en fonction de la pression d'oxygène. Cet oxyde, de résistance élevée caractéristique d'une densité relativement faible en défauts et porteurs de charge,

est un semi-conducteur amphotère : les défauts de type *n* sont prépondérants vers les basses pressions d'oxygène, ceux de type *p* vers les fortes pressions d'oxygène (*fig.* 1).

Pour des raisons d'ordre cristallographique, le type de désordre le plus probable pour Ho_2O_3 est le modèle anti-Frenkel qui se traduit pour cet oxyde par la création de défauts ponctuels portant sur l'oxygène (oxygène interstitiel et lacune en oxygène).

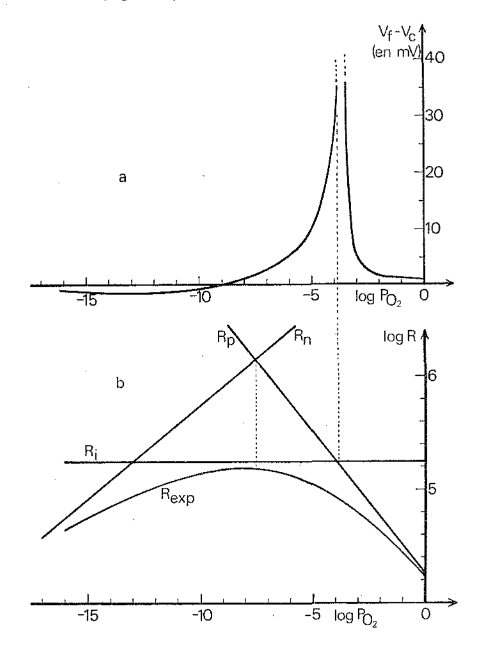


Fig. 2. — Variations à 1100°C en fonction de la pression d'oxygène :

(*a*) de l'effet Seebeck, défini par la différence de potentiel $V_f - V_c$ des soudures froide et chaude, pour un Δt constant, de l'ordre de quelques degrés (diagramme $V_f - V_c$, $\log p_{O_2}$);

(*b*) de R_{exp}, R_p, R_n et R_i (diagramme $\log R$, $\log p_{O_2}$).

En effet l'oxyde d'holmium, comme la plupart des sesquioxydes des lanthanides et comme Y_2O_3 ($a = 10,604$ Å), a une structure de type fluorine dans laquelle un oxygène sur quatre est manquant (type C); cette structure particulière est propice à l'introduction d'oxygène en excès.

Ce modèle de défauts portant sur l'oxygène est également justifié par l'étude radiocristallographique et de densité des solutions solides primaires, sesquioxydes de lanthanides ou d'yttrium, type C-dioxyde MO_2 (M = Th, Zr, Ce), type fluorine [([8]) à ([10])]. Dans ces composés, l'oxygène apporté en excès par MO_2 se fixe en position interstitielle tandis que les mêmes sesquioxydes partiellement réduits possèdent un déficit en oxygène dû à des lacunes anioniques ([11]).

L'effet Seebeck (*fig.* 2 *a*) varie en fonction de la pression d'oxygène de façon analogue à celui de l'oxyde de samarium [12]; positif avec un maximum très marqué dans la zone de p_{O_2} où l'oxyde est de type *p*, il devient négatif dans la zone de type *n*. Le maximum de la résistance électrique ne correspond pas au zéro de la courbe de variation de l'effet Seebeck; il est situé à une pression d'oxygène inférieure.

L'interprétation théorique [13] de la courbe à 1100°C $\log R_{exp} = f(\log P_{O_2})$ montre que le pic observé dans la courbe effet Seebeck $= f(\log P_{O_2})$ correspond, comme pour Sm_2O_3, à une pression d'oxygène où conductivité ionique et conductivité électronique sont égales (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). L'oxyde Ho_2O_3 est donc un oxyde mixte, possédant des conductivités électronique et ionique du même ordre de grandeur.

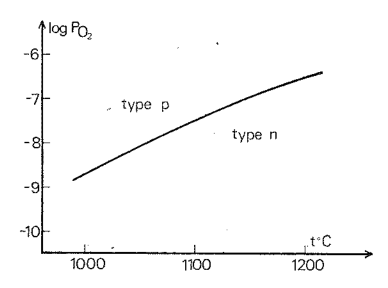


Fig. 3. — Domaines d'existence des types *p* et *n* de Ho_2O_3 (diagramme $\log p_{O_2}$, *t* °C).

Les variations de la résistance électrique en fonction de la pression d'oxygène permettent de distinguer trois domaines et peuvent être retrouvées en considérant la relation

$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_i},$$

où $1/R_p$, $1/R_n$ et $1/R_i$ sont les conductances théoriques des oxydes *p*, *n* et ionique purs (*fig.* 2 *b*).

— Dans le premier domaine ($1 > p_{O_2} > 10^{-3}$ atm), l'oxyde est de type *p*; la résistance de l'oxyde Ho_2O_3 est donnée par la relation

$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_i},$$

où $1/R_i$ est indépendante de la pression d'oxygène et $1/R_p$ varie comme $P_{O_2}^{1/4}$. La valeur 1/4 de l'exposant indique la présence d'oxygène interstitiel O_i une fois ionisé en équilibre avec l'oxygène gazeux [14].

— Dans le deuxième domaine ($10^{-11} > p_{O_2} > 10^{-16}$), l'oxyde est de type *n* et sa résistance est donnée par la relation

$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_i},$$

où $1/R_i$ est une constante à une température donnée et $1/R_n$ varie comme $P_{O_2}^{-1/6}$. L'exposant $-1/6$ est retrouvé théoriquement en considérant que les défauts sont constitués par des lacunes en oxygène deux fois ionisées $V_0^{\cdot\cdot}$ ([14]).

— Dans le domaine intermédiaire ($10^{-3} > p_{O_2} > 10^{-11}$), les concentrations en O_i' et $V_0^{\cdot\cdot}$ sont du même ordre de grandeur et la conductance de l'oxyde Ho_2O_3 correspond à la somme des trois conductances *n*, *p* et ionique.

La figure 3 représente dans le plan log p_{O_2}-*t* °C les domaines où les défauts de type *p* et de type *n* sont majoritaires.

(*) Séance du 14 mai 1973.

([1]) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 3, 1965, p. 201.

([2]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

([3]) Y. Wilbert, *Thèse*, Amiens, 1971.

([4]) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.

([5]) R. S. Roth et S. J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 64 A, 1960, p. 309.

([6]) J. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.

([7]) V. B. Glushkova et A. G. Boganov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 1131.

([8]) E. C. Surbbarao, P. H. Sutter et J. Hrizo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48 (9), 1965, p. 443.

([9]) R. J. Bratton, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52 (4), 1969, p. 213.

([10]) W. W. Barker et A. F. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 1415.

([11]) A. E. Mitter et A. H. Daane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1955.

([12]) H. Breuil, N. Dherbomez et Y. Wilbert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1282.

([13]) V. B. Tare et H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem.*, 43, 1964, p. 30.

([14]) F. A. Kroger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307 (Academic Press, New York, 1956).

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la biogénèse des alcaloïdes indoliques du groupe de l'ellipticine.* Note (*) de MM. **Pierre Potier** et **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie.

Une hypothèse biogénétique est proposée pour rendre compte de certaines structures du type olivacine et ellipticine.

La biosynthèse des trois grands groupes d'alcaloïdes indoliques : *corynane*, *aspidospermane* et *ibogane* ([1]) est maintenant assez bien connue [([2]) à ([7])].

Cependant, la biosynthèse de certains alcaloïdes et, en particulier, ceux constituant le groupe de l'ellipticine *largo sensu* (ellipticine **3**, olivacine **4**, et leurs dérivés immédiats) demeure obscure en dépit de quelques résultats préliminaires ([8]). Jusqu'alors, la présence de ce type d'alcaloïdes est restreinte à peu de genres de la famille des Apocynacées : *Ochrosia*, *Aspidosperma*, *Tabernaemontana* et *Hazunta* ([9]).

Afin de contribuer à un essai rationnel de classification chimiotaxinomique des Apocynacées à alcaloïdes indoliques, il nous a paru indispensable de faire appel à des critères chimiques d'évolution qui pourraient être confrontés aux critères d'évolution généralement reconnus par les botanistes systématiciens. Il est, alors, tentant de comparer l'évolution biosynthétique à l'évolution botanique fondée sur certains caractères archaïques ou, au contraire, évolutifs. Ainsi, selon ces critères, les Apocynacées à alcaloïdes indoliques les moins évoluées devraient être celles ne renfermant que des alcaloïdes eux-mêmes peu évolués du point de vue biosynthétique, par exemple à squelette corynane. Il est évident qu'il faut demeurer très prudent dans la généralisation d'une telle hypothèse de travail mais, en fait, elle est fructueuse dans un certain nombre de cas actuellement à l'étude.

Ainsi, le genre *Ochrosia*, objet d'études chimiques systématiques dans notre laboratoire (M. Plat, A. Cavé et coll.), apparaît déjà comme formé d'espèces qui peuvent être classées en deux groupes « chimiques », l'un comprenant des alcaloïdes de type corynane et l'autre renfermant, en plus, des alcaloïdes du type ellipticine.

Il était donc intéressant d'imaginer si les alcaloïdes de ce dernier type peuvent dériver biogénétiquement des alcaloïdes de type corynane ou strychnane, par exemple la stemmadénine **5**.

Or, il est bien établi que la biosynthèse de la plupart des alcaloïdes indoliques fait intervenir, pour une partie, le tryptophane et il en résulte que bon nombre d'entre eux sont caractérisés par la présence, entre le noyau indolique et l'atome d'azote Nb, de deux atomes de carbone numérotés ([10]) C-5 et C-6 et qui signent cette origine.

TABLEAU I

Apparicine 1

Uléine 2

Série ellipticine

Ellipticine 3

Série olivacine

Olivacine 4

Pourtant, d'autres alcaloïdes indoliques ne possèdent plus cet enchaînement et tout se passe comme si l'un ou les deux atomes de carbone de la chaîne éthanamine aient été « perdus » : cas de l'apparicine 1 et de

l'uléine **2**, par exemple. Une hypothèse biogénétique ([11]) a été émise qui permet de rendre compte de la formation de certains de ces alcaloïdes; cette hypothèse a reçu, à quelques modifications mineures près, un premier support expérimental ([12]).

Un bouleversement structural encore plus grand est à l'origine d'alcaloïdes tels que l'ellipticine **3** ou l'olivacine **4** et le tableau illustre une hypothèse ([13]) qui rend compte de la biogenèse de ces types d'alcaloïdes. Il en résulte une numérotation de ces deux types d'alcaloïdes homogène avec la numérotation biogénétique antérieurement proposée ([10]).

Ce schéma implique, entre autres, que les dérivés hydrogénés de l'ellipticine ou de l'olivacine précédent ces alcaloïdes eux-mêmes; d'autre part, que ces alcaloïdes soient considérés comme plus « évolués » biogénétiquement que les alcaloïdes de type corynane ou strychnane (par exemple **5**) dont ils doivent dériver.

Ainsi, les espèces d'*Ochrosia* renfermant de l'ellipticine **3** doivent être considérées comme plus évoluées que celles qui n'en contiennent pas. Des travaux en cours apporteront des précisions supplémentaires sur ce dernier point et permettront une classification chimiotaxinomique du genre *Ochrosia*.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) Ces trois termes sont préférables à ceux parfois utilisés de *Corynanthe*, *Aspidosperma* et *Iboga*, noms de genres botaniques et non de composés chimiques.

(2) A. R. Battersby, in *The Alkaloids*, vol. 1, ed. J. E. Saxton (*Specialist Periodical Reports*), The Chemical Society, London, 1971, p. 31.

(3) J. Staunton, *Ibid.*, 2, 1972, p. 1.

(4) E. Leete, in *Biosynthesis*, vol. 1, éd. T. A. Geissman (*Specialist Periodical Reports*), The Chemical Society, London, 1972, p. 160.

(5) A. I. Scott, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 151.

(6) A. I. Scott, P. B. Reichardt, M. B. Slaytor et J. G. Sweeny, *Bioorganic Chem.*, 1, 1971, p. 157.

(7) J. P. Kutney, J. F. Beck, C. Ehret, G. Poulton, R. S. Sood et N. D. Westcott, *Ibid.*, 1, 1971, p. 194.

(8) J. P. Kutney, Communication particulière.

(9) A.-M. Bui, B. C. Das, M. Debray et P. Potier, Travaux non publiés.

(10) J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 20, 1965, p. 508.

(11) A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, Y. Langlois et P. Potier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 517.

(12) J. P. Kutney, V. R. Nelson et D. G. Wigfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4278 et 4279.

(13) Au stade de cette hypothèse, les fonctions portées par les différents atomes de carbone des composés figurant sur le tableau ne sont qu'indicatives, seul le squelette est important.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie des Substances Naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet sur l'énergie d'adhésion, de la structure d'un support solide et de l'orientation à son interface d'un cristal liquide nématique.* Note (*) de M. **Jacques Émile Proust** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Georges Champetier.

La présence d'une couche monomoléculaire de bromure d'héxadécyltriméthyl-ammonium (CTAB) adsorbé parallèlement ou perpendiculairement à la surface d'une lame de verre modifie l'adhésion du *p-n*-méthoxybenzilidène-*p*-butylaniline (MBBA) au support solide. La différence d'énergie d'adhésion observée pourrait être responsable des orientations (planaire ou homéotrope) du cristal liquide de MBBA formé entre lames parallèles sur lesquelles des molécules de CTAB sont adsorbées parallèlement ou perpendiculairement.

Nous avons montré, dans une précédente Note [1] que l'isotherme d'adsorption du CTAB à la surface de ses solutions aqueuses présente deux paliers de concentrations superficielles correspondant à des orientations différentes des molécules des couches adsorbées à l'interface liquide-

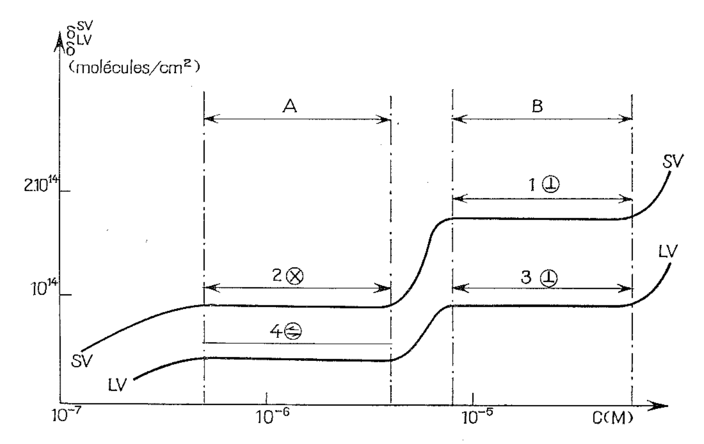


Fig. 1. — La densité superficielle des molécules de CTAB (δ^{SV} ou δ^{LV}) adsorbées respectivement aux interfaces solide-vapeur (SV) et liquide-vapeur (LV) est portée en fonction de la molarité de la solution — M.

L'orientation du cristal liquide entre lames CTAB, dans les différents domaines de concentration est homéotrope (⊥) planaire (⇌) ou multidomaines (×).

vapeur. Ces couches peuvent être prélevées sur des lames de verres ou de silice. Si le prélèvement a été effectué lentement (vitesse de sortie des lames de quelques heures par centimètre), il s'agit d'un équilibre d'adsorption aux interfaces liquide-vapeur et solide-vapeur et la densité superfi-

cielle sur les lames est plus importante qu'aux surfaces libres. Si la vitesse de sortie est plus importante (5 à 15 mn/cm), la densité superficielle sur le verre est la même que sur la solution; il s'agit d'un simple transfert de la couche adsorbée à l'interface L/V. Dans ce dernier cas et pour une densité superficielle du CTAB égale à $4,5.10^{13}$ molécules/cm² (1er palier de δ^{LV}, *fig.* 1) les molécules de CTAB sont orientées parallèlement à la direction du prélèvement des lames. Cet effet a été mis en évidence par l'orientation, à trois dimensions, du cristal liquide qui joue ici le rôle d'un « révélateur » (²). Cette orientation en volume du cristal liquide induite par la structure

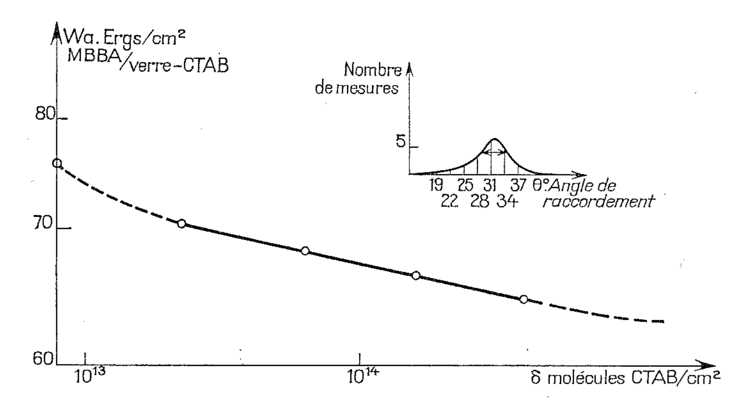


Fig. 2. — Énergie d'adhésion W_a du MBBA sur les lames de verre CTAB en fonction de la densité superficielle de CTAB adsorbé.

On a porté sur la même figure, à titre d'exemple, la courbe de dispersion des mesures de l'angle de raccordement pour $\delta = 4,5.10^{13}$ molécules/cm².

superficielle du support est la conséquence des interactions MBBA-support supérieures à celles des plus forts champs magnétiques utilisés pour orienter les molécules (²).

Notre but, dans le présent travail, a été d'essayer de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre l'orientation du monocristal nématique de MBBA et la structure de la couche de CTAB adsorbée, en étudiant l'énergie d'adhésion C. L./lames-CTAB.

Expérimentation et résultats. — Nous avons déposé des gouttes de MBBA sur les lames de verre traitées par le CTAB et avons mesuré l'angle de raccordement liquide-solide au moyen d'un goniomètre qui permet de lire directement cet angle sur l'image, grossie 15 fois, de la goutte vue en coupe verticale. L'angle de raccordement, qui peut-être mesuré à l'avancée ou au recul du liquide sur le solide, présente toujours une hystérésis importante; les valeurs que nous avons notées correspondent à l'avancée. Une étude préalable nous a montré que le volume de la goutte est peu critique dans un assez vaste domaine (10 à 50 mm³); il a été choisi égal à 20 mm³.

Enfin l'angle de raccordement varie en fonction du temps. Les valeurs sont notées 10 mn après le dépôt de la goutte.

Les angles sont mesurés à 1° près, cependant la reproductibilité des mesures est moins satisfaisante; ceci peut être imputé à plusieurs causes : défauts macroscopiques possibles des lames (rayures) — éventuelle hétérogénéité de la couche de CTAB (qui n'a pu être décelée avec la précision de nos mesures) — hétérogénéité du cristal liquide en goutte, en particulier dans la région du raccordement de sa surface à celle du solide (domaines d'orientations moléculaires diverses, disclinaisons, etc.). C'est pourquoi le « traitement statistique » des résultats a été tenté, malgré le nombre de mesure obligatoirement restreint (un exemple de la dispersion des résultats est donné sur la figure 2).

— La tension superficielle a été mesurée à température ambiante (22°) par la méthode de Wilhelmy avec un cylindre en platine plein de 3 mm de diamètre et pour une surface libre de 3 cm^2. La valeur trouvée : $\gamma = 38$ dynes/cm est en assez bon accord avec celle signalée par D. Langevin et M. A. Bouchiat obtenue par une méthode très différente (ondes capillaires) ([4]).

— Nous calculons l'énergie d'adhésion par l'équation classique $W_a = \gamma(1 + \cos\theta)$ en supposant que γ est isotrope et le même sur la surface libre et au voisinage de la ligne de raccordement.

On détermine pour chaque densité superficielle du CTAB l'énergie d'adhésion MBBA/verre-CTAB par centimètre carré de support. Ces résultats sont portés dans le tableau dans lequel on a rappelé l'orientation du cristal liquide entre lames parallèles de verre-CTAB.

TABLEAU

Densité superficielle et aire moléculaire du CTAB adsorbé sur les lames [δ (molécules/cm . A^2 — $Å^2$)]	Orientation du C. L. entre deux lames	Angle de raccordement à l'avancée (0°)	Énergie d'adhésion (W_a . ergs/cm^2)
1. Verre propre	Non homogène	15°	74,7
2. $4,5.10^{13}$ (220 $Å^2$)	Planaire homogène	32° ± 2°	70,22 ± = 0,6
3. 9.10^{13} (110 $Å^2$)	Homéotrope	37 ± 2	68,36 ± = 0,7
4. 13.10^{13} (83,5 $Å^2$)	»	40 ± 3	66,9 ± = 1,1
5. 17.10^{13} (59 $Å^2$)	»	46 ± 3	64,7 ± = 1,3
6. $\delta > 17.10^{13}$	»	≃50	≃62,5

Sur la figure 2 on a porté la variation de l'énergie libre d'adhésion W_a en fonction de la densité superficielle du CTAB sur le verre. On constate que, en présence de CTAB, la variation est linéaire depuis $\delta = 5,4.10^{13}$ molécules/cm^2 jusqu'à 17.10^{13}. Or, dans tout ce domaine la couche de CTAB adsorbée sur le verre est hétérogène et peut être constituée de molécules

parallèles ou perpendiculaires aux lames en proportion variable. Leur contribution à l'énergie d'adhésion macroscopique mesurée semble cependant additive : la pente de la droite de la figure 2 fournit la contribution par molécule de CTAB; elle est égale à 604 cal/mole. Notons que l'orientation de la molécule de CTAB n'influe pas sur cette valeur.

Pour $\delta = 0$, le résultat obtenu ne se place pas sur la droite extrapolée. Il faut remarquer qu'en absence de CTAB, agent démouillant, une couche d'eau reste adsorbée sur le verre et il nous paraît difficile de comparer ce résultat à ceux obtenus en présence de CTAB.

En conclusion, on peut établir une certaine corrélation entre l'énergie libre d'adhésion MBBA/verre-CTAB et l'orientation du cristal liquide nématique. On trouve que l'énergie d'adhésion avec le support du MBBA homéotrope est plus faible que celle pour le MBBA planaire. On constate que pour les deux orientations, le MBBA ne mouille pas parfaitement le support solide contrairement au critère énoncé par L. T. Creagh et A. R. Kmetz ([5]). Il faut toutefois noter que les états des interfaces solide-liquide pourraient être différents dans la cellule contenant le cristal liquide orienté ou dans nos conditions de mesure de l'angle de raccordement. De plus, l'orientation homéotrope du MBBA induite par les couches de CTAB apparaît au-dessus d'une densité superficielle critique du dernier égale à 9.10^{13} molécules/cm^2. Mais cette discontinuité ne se retrouve pas sur l'énergie libre d'adhésion cristal-liquide/verre-CTAB.

(*) Séance du 21 mai 1973.

([1]) J. E. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1105.

([2]) J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga et E. Guyon, *Solid State Communications*, 11, 1972, p. 1227.

([3]) A. Baszkin, *Thèse*, Paris, 1973.

([4]) D. Langevin et M. A. Bonchiat, *J. Phys.*, supplément aux nos 2 et 3 (Colloque C_1), 33, 1972, p. C_1 77.

([5]) L. T. Creagh et A. R. Kmetz, *4th International Liquid Crystal Conference*, Kent, Ohio, 1972 (non publié).

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et des Membranes,
U. E. R. Biomédicale 81,
Université René Descartes,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Effet de nivellement des potentiels d'oxydoréduction des couples* I_2/I_3^- *et* I_3^-/I^- *en milieu anhydride sulfureux liquide.* Note (*) de MM. **Paul Castellonèse**, **Guy Launay** et **Pierre-Camille Lacaze**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des réactions de type électrophile, avec les halogènes dans l'anhydride sulfureux liquide, met en évidence une diminution de leur réactivité. Il est vraisemblable que ce comportement est dû, en grande partie, à une forte solvatation des entités réactives, résultant de la formation de complexes de transfert de charge (1). Dans le cas du système $I^-/I_3^-/I_2$, ceci a pour effet de niveler les potentiels redox des couples I_2/I_3^- et I_3^-/I^-. ($E_{1/2} = + 0,51$ V en oxydation et $E_{1/2} = + 0,36$ V en réduction.)

Dans certains solvants organiques [acétonitrile (2), anhydride acétique (3), DMF (4)], l'iode forme avec les iodures un complexe I_3^- stable, mis en évidence par l'existence de deux systèmes oxydoréducteurs I_2/I_3^- et I_3/I^-. Les iodures présentent ainsi deux vagues d'oxydation et l'iode deux vagues de réduction, conformément aux réactions

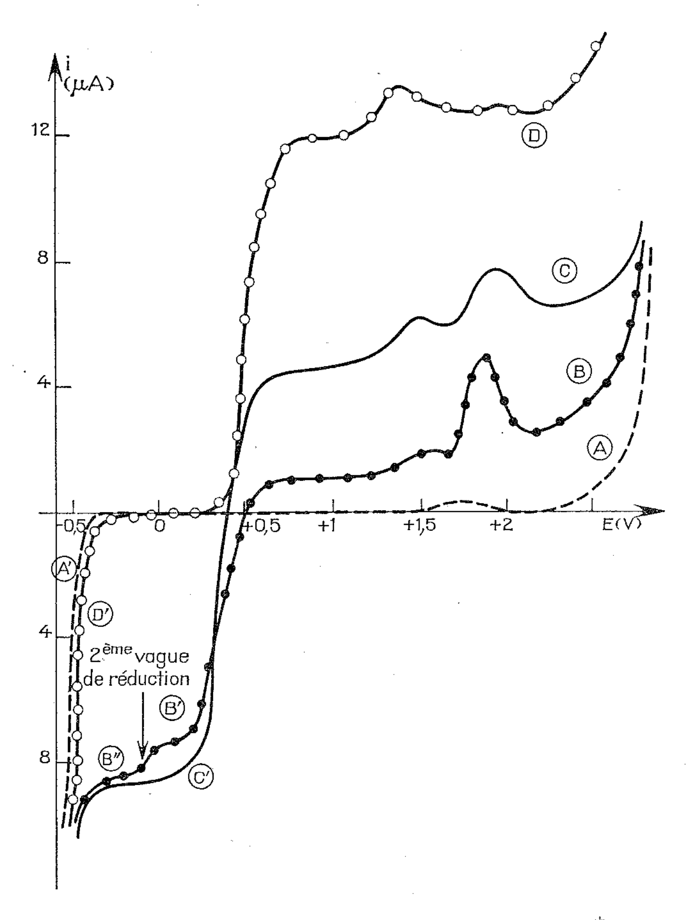
$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{l} 3\,I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I_3^-, \\ 2\,I_3^- + 4\,e^- \rightleftharpoons 6\,I^-. \end{array} \right.$$

Dans l'anhydride sulfureux liquide, le comportement électrochimique de l'iode et des iodures est tout à fait différent. Ainsi les courbes intensité-potentiel (*fig.*) relatives aux *iodures d'ammonium* $I^-N^+R_4$ (avec $R = CH_3, C_2H_5, n\text{-}C_4H_9$) comportent en oxydation une seule onde ($E_{1/2} = + 0,51$ V/Ag-AgCl) dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en iodure ($k = i_l/S.C = 10,20 \pm 0,06$ mA.mm^{-2}.mole^{-1}.I, où i_l représente le courant limite, S la surface de l'électrode et C la concentration). Cette vague est suivie par ailleurs de deux pics aux potentiels + 1,35 et 1,90 V dont l'intensité dépend de l'état de surface de l'électrode.

Dans le cas de l'iode, on observe une vague ($E_{1/2} = + 0,36$ V) dont la hauteur augmente avec la concentration en iode, suivie d'une deuxième vague ($E_{1/2} = - 0,03$ V) de faible amplitude et dont l'intensité croît d'une part en fonction du temps et d'autre part par addition d'eau ou d'acide perchlorique. Cette deuxième vague ne peut être attribuée à la réduction du trimère I_3^-, car dans ce cas, sa hauteur serait double de celle de la première, conformément à (I).

En oxydation, on remarque l'apparition simultanée d'une deuxième vague ($E_{1/2} = + 0,51$ V) de faible intensité, dont l'amplitude est sensiblement égale à celle de la deuxième vague de réduction et qui varie sous l'effet des mêmes paramètres.

Cette différence de comportement électrochimique des iodures et de l'iode dans le SO_2 liquide est confirmée par la courbe voltampérométrique des *triiodures d'ammonium quaternaire* ($I_3^- N^+ R_4$), qui présente en oxydation les mêmes caractéristiques que celle des iodures d'ammonium : une seule



Courbes i — E de I^-, I_2, I_3^- en milieu SO_2 liquide en présence de $\overset{+}{N}(CH_3)_4 ClO_4$ 0,1 M
A, A′ : Électrolyte support; (A) courbe d'oxydation de ClO_4^-, (A′) courbe de réduction de SO_2 [7];
B, B′, B″ : $I_2 = 9.10^{-4}$ M; (B) oxydation de I_3^- résiduel, (B′) réduction de I_2, (B″) réduction de $\overset{+}{H}$ résiduel;
C, C′ : $\overset{+}{N}(CH_3)_4 I_3^-$ $9{,}4.10^{-4}$ M; (C) oxydation de I_3^-, (C′) réduction de I_3^-;
D, D′ : $\overset{+}{N}(CH_3)_4 I^-$ $2{,}2.10^{-3}$ M; (D) oxydation de I^-, (D′) identique à (A′) : réduction du solvant.

vague ($E_{1/2} = +0{,}51$ V), suivie de deux pics situés aux potentiels + 1,35 et + 1,90 V. En réduction on note la présence d'une seule vague *non évolutive*, dont le potentiel $E_{1/2}$ (+ 0,36 V) est le même que celui de la

première vague de réduction de l'iode. Le rapport des courants limites de réduction et d'oxydation (pour une même concentration en I_3^-) est égal à 2 et correspond bien aux réactions électrochimiques :

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} 2\,I_3^- + 4\,e^- \rightarrow 6\,I^-, \\ 2\,I_3^- \rightarrow 3\,I_2 + 2\,e^-. \end{cases}$$

L'hypothèse d'une dissociation possible de I_3^- en I_2 et I^- est à écarter, car dans ce cas il apparaîtrait la deuxième vague cathodique caractéristique de I_2. A l'appui de ceci, on remarque que les pentaiodures d'ammonium ont un comportement analogue; d'une part, le rapport des courants limites de réduction et d'oxydation est égal à 4, et d'autre part, leurs potentiels de demi-vague sont identiques à ceux de I^- et I_2.

On peut donc affirmer que dans l'anhydride sulfureux liquide les ions I^- et I_3^- possèdent le même degré d'oxydabilité, l'iode et le trimère I_3^- le même degré de réductibilité. Ce résultat inhabituel peut s'expliquer en supposant une solvatation importante de I^-, I_3^- et I_2 par le SO_2 liquide, résultant de la formation de complexes de transfert de charge [1].

Cette interprétation permet en outre de rendre compte des réactions secondaires de l'iode dans ce milieu. On peut en effet supposer que I_2 réagit avec l'eau résiduelle du solvant, selon une réaction de type Karl-Fischer :

$$\text{(III)} \quad SO_2 + 2\,H_2O + I_2 \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2\,HI.$$

Les iodures ainsi formés s'associent avec l'iode pour donner I_3^- mis en évidence par sa vague d'oxydation ($E_{1/2} = +\,0{,}51$ V), (courbe B, *fig.*). La deuxième vague cathodique de l'iode (onde B″, *fig.*), doit être attribuée à la réduction des protons.

Tous ces résultats sont confirmés par coulométrie à potentiel contrôlé de l'iodure de tétraméthylammonium ($E = +\,0{,}9$ V). Les courbes intensité-potentiel tracées immédiatement après électrolyse anodique présentent les mêmes caractéristiques que celles de l'iode, et l'intégration du courant montre qu'il y a échange de 1 F par mole d'iodure.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats nous conduit à admettre la grande stabilité en milieu anhydride sulfureux liquide du complexe I_3^- qui s'oxyde et se réduit respectivement aux mêmes potentiels que I^- et I_2, en raison, vraisemblablement d'une solvatation importante. Ce phénomène nouveau explique également la diminution de réactivité observée dans un certain nombre de réactions d'halogénation [5].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les courbes intensité-potentiel sont tracées en utilisant un montage classique à trois électrodes, dans lequel la référence est constituée par le système Ag-AgCl et l'électrode de travail par une microélectrode tournante de platine (Disque de platine poli de 8/10 mm de diamètre enrobé dans un cylindre de verre (Ø = 8 mm); vitesse de rotation : 800 $tr.mn^{-1}$; vitesse de polarisation : 10 $mV.s^{-1}$),

l'électrolyte support est le perchlorate de tétraméthylammonium. Le triiodure $I_3^- N^+ (CH_3)_4$ (point de fusion : 116°C), dont le comportement électrochimique dans le DMF est conforme à celui décrit par Bréant et Sinicki [4], est préparé selon la méthode de Chattaway et Hoyle [6].

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) LAGOWSKI, *The chemistry of non aqueous solvents*, III, Academic Press, 1970.
(2) J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(3) V. PLICHON, J. BADOZ-LAMBLING et G. CHARLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 287.
(4) M. BRÉANT et SINICKI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5016.
(5) Travaux en cours de publication.
(6) F. D. CHATTAWAY et G. HOYLE, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 654.
(7) P. CASTELLONÈSE et P. C. LACAZE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2050.

Université de Picardie,
Laboratoire d'Électrochimie organique,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens*
et
Université de Paris VII,
Laboratoire de Chimie organique physique,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Recherche des conditions optimales de prévision des tensions interfaciales. Analyse des phénomènes de diffusion.* Note (*) de M. **Gérard Douheret**, présentée par M. Ivan Peychès.

Certains de nos travaux antérieurs [(1), (2)] ont été consacrés à une analyse comparative entre les valeurs des tensions de diffusion, obtenues soit expérimentalement, soit par l'application de formules mathématiques impliquant le choix d'un modèle pour la structure de l'interface.

Des écarts à l'idéalité ont été décelés; ils se traduisent, dans l'hypothèse la plus favorable, par l'existence de relations linéaires du premier degré entre les deux catégories de valeurs. Néanmoins, cette observation ne saurait revêtir un caractère systématique. Ces divergences peuvent être imputées :

— aux approximations commises [(3), (4)] au cours de l'élaboration des modèles nécessaires à l'intégration de l'équation différentielle des tensions de diffusion, ou de leurs raffinements ultérieurs;

— à des incertitudes d'origine expérimentale. Certaines résultent des caractéristiques physiques des jonctions : il est souhaitable alors de rechercher le type de jonction le plus proche des spécifications théoriques. D'autres peuvent émaner des conditions opératoires et de l'exploitation judicieuse des données expérimentales : la démarche à adopter procède dans ce cas d'une analyse des phénomènes de diffusion.

Nous avons pensé trouver une justification du second point dans l'examen de la cellule galvanique comprenant le système d'électrodes verre-calomel saturé dans KCl saturé aqueux, qui constitue un système irréversible. L'estimation correcte du régime stationnaire, dit encore de quasi-équilibre, est nécessaire pour l'utilisation ultérieure des données aux fins de corrélations. Les relations avec la structure de la jonction demandent à être connues.

Caractéristiques de réponse des électrodes. — 1° *Électrode indicatrice à membrane de verre.* — Nous avons pu vérifier expérimentalement que les caractéristiques de réponse de cette électrode n'amenaient aucune perturbation dans les phénomènes décrits plus loin. Ce type d'électrode est stabilisé dans la solution étudiée — HCl de molarité m dans un solvant hydroorganique de fraction molaire x_S en constituant non aqueux — préalablement à l'introduction de l'électrode à jonction, selon les procédures retenues par Mattock (5). Le temps requis pour l'établissement d'un régime permanent relatif aux échanges ioniques au niveau des sites accepteurs est assez court dans les milieux hydroorganiques en général (6) et eau-acétonitrile tels qu'ils sont envisagés dans ce cas particulier : la rapidité de ces systèmes électrochimiques décroît toutefois au fur et à mesure de l'appauvrissement en eau du mélange binaire. Diverses équations ont été

proposées pour leur description, notamment par Rechnitz et Hamena [7] :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{Log}[U_\infty - U(t)] = -\gamma\, t + \mathrm{Cte},$$

γ : constante de réponse spécifique de l'électrode de verre.

2° *Électrode de référence à jonction liquide.* — Un examen a déjà été réalisé. Les électrodes indicatrices étaient des électrodes Ag; AgCl, le solvant pouvant être différent de part et d'autre de l'interface, constituée par une pastille poreuse en verre fritté [1]. Sans qu'il soit nécessaire de prendre en considération les termes de transfert, qui n'interviennent pas dans le cadre des phénomènes de diffusion, et dont un processus d'évaluation a été proposé [1], il est clair que la présence de molécules neutres de différentes natures peut avoir des incidences sur le flux des particules chargées, issu de l'hétéroionicité de l'ensemble.

La cinétique de stabilisation nous avait paru adopter une allure quasi-asymptotique; il semble que cette description schématique doive être complétée, si l'on suit l'évolution des systèmes pendant une période dépassant quelques heures. En fait, après cet extrémum, qui correspond à l'établissement d'un régime stationnaire et est généralement atteint en moins de 1 h, la tension électrique U décroît selon une loi de variation logarithmique, du type de l'équation (1), pendant quelques heures. La poursuite ultérieure des mesures ($\geqq$ 24 h) montre qu'en fait il s'agit d'un point d'inflexion, lorsqu'il y a établissement d'un nouveau régime stationnaire.

L'amplitude de ces phénomènes est quelque peu dépendante de la force ionique de la solution étudiée et de x_S. La diminution de I et l'accroissement de x_S entraînent une disparition progressive de l'extrémum U_M de la tension électrique, qui se trouve ramené à l'origine des temps — le régime stationnaire tend alors à disparaître — et l'accroissement de la différence $|U_M - U(t)|$, comme le montre la figure 1. Des données de cet ordre relatives à divers mélanges eau-acétonitrile sont rassemblées ci-dessous. Il est à noter que des déterminations ont été menées à plusieurs températures (278,15 à 298,15 K) : l'incidence de cette variable se situe en deça de l'imprécision expérimentale, estimée de 5 à 10 %.

TABLEAU

Valeurs de $U_M - U_\infty$

	x_{ACN}			
M_{HCl}	0,0989	0,2263	0,3969	0,6371
6.10^{-2}	0–0,2	0,2	0,4	0,6
2.10^{-2}	0,2	0,4	0,7	1
5.10^{-3}	0,6	1	1,5	3
5.10^{-4}	1,5	2,5	4	10

Ces solutions fraîchement préparées étant très diluées et les mesures étant effectuées à des températures relativement basses, la saponification acide du nitrile n'est pas à craindre, ce qui a été vérifié en suivant leur évolution sur des durées de plusieurs jours. Ces phénomènes, que nous avons observés, au demeurant, en d'autres milieux hydroorganiques [1], peuvent s'expliquer :

— Par les flux ioniques au travers de l'interface, tendant à annuler les gradients de concentration. Les effets sont sensibles, lorsque les gradients sont élevés, car les variations relatives peuvent devenir importantes. Or, le traitement thermodynamique de la cellule galvanique utilisée implique

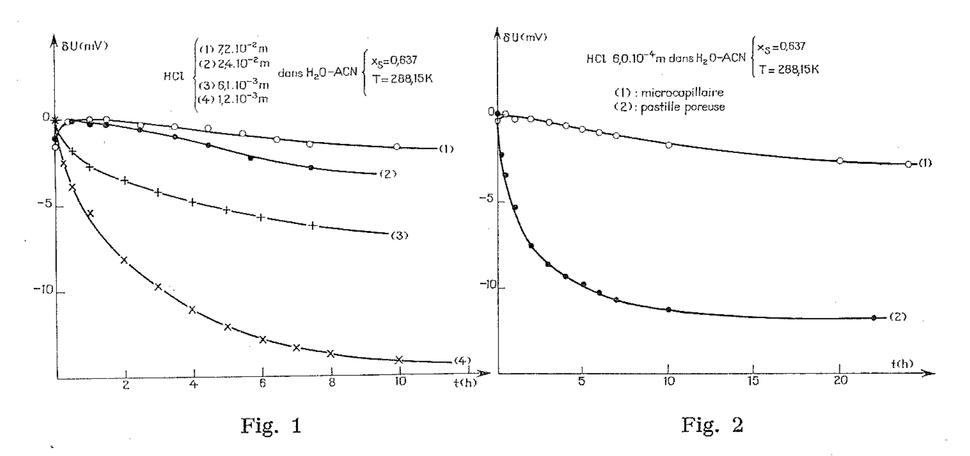


Fig. 1 Fig. 2

qu'un régime stationnaire soit atteint, sans que la diffusion ait affecté ses caractéristiques, plus précisément les solutions homogènes au voisinage des électrodes. Il n'en est pas ainsi pour des mesures de longue durée; des dosages portant sur la teneur en ions Cl^- montrent que les titres initiaux et finaux des solutions étudiées sont différents.

— Par une diffusion de particules neutres : l'irruption de molécules de solvant organique dans la solution saline aqueuse de jonction peut modifier le potentiel normal de l'électrode de référence. Le rôle du solvant peut aussi se concevoir au niveau microscopique. Dans le cas d'un solvant très structuré, comme l'eau, des couches rigides de molécules, en contact avec les pores de la jonction, provoquent une résistance hydrodynamique ou fluxionique, sans toutefois l'imbiber. Pour des systèmes moins structurés, tels qu'eau-acétonitrile, la résistance à ce flux décroît.

Plusieurs précautions peuvent permettre de remédier à ces dérives, sources d'interprétations inexactes des résultats. Elles doivent nous placer dans des conditions optimales pour la recherche et l'établissement éventuel de corrélations.

— Un traitement de la jonction, préalablement à toute mesure, au moyen d'eau déminéralisée, en vue d'éliminer les cristallisations rémanentes à

l'intérieur des capillaires du verre fritté. Il doit être suivi de la succion de la solution saline du pont à travers l'interface. La contrediffusion ultérieure permet d'espérer obtenir un gradient plus constant des espèces le long de l'interface. En effet, la répartition plus ou moins régulière des espèces, suite à des processus successifs de diffusion, est à même de conduire au développement de tensions anarchiques, d'amplitude non négligeable (9); de surcroît, elle ne peut donc que provoquer des écarts notables avec la distribution régulière des modèles mathématiques. Enfin, toutes choses égales d'ailleurs, on a pu observer une amélioration dans la régularité des courbes U (*t*).

— La modification de structure de la jonction : la substitution aux pastilles poreuses de jonctions par microcapillaires à faible écoulement se révèle bénéfique dans la réduction des échanges ioniques à l'interface, cause essentielle des dérives observées par suite de la variation de titre de la solution (*fig.* 2). Elle amène une meilleure précision dans l'évaluation de U_M, qui correspond au régime stationnaire recherché. Elle n'implique pas la suppression du traitement décrit ci-dessus.

— L'absence de tout gradient de température au sein des électrodes, à l'origine de tensions de thermodiffusion.

— L'exclusion d'une homogénéisation violente des solutions, cause éventuelle de tensions d'écoulement, résultant du maniement rapide des particules au contact de l'interface.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) G. Douheret et G. Duranthon, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 649.
(2) E. Bou Karam et G. Douheret, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 794.
(3) M. Planck, *Amer. Phys.*, 39, 1890, p. 161 et 40, 1890, p. 561.
(4) P. Henderson, *Z. Physik. Chem.*, 59, 1907, p. 118 et 63, 1908, p. 325.
(5) G. Mattock, *The Glass Electrode*, Interscience Publishers, New-York, 1962, p. 109.
(6) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1412.
(7) G. A. Rechnitz et H. F. Hameka, *Z. Anal. Chem.*, 214, 1965, p. 252.
(8) G. Douheret, Résultats non publiés.
(9) H. Galster, *Z. Anal. Chem.*, 245, 1969, p. 62.

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. de Sciences exactes et naturelles,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45, 63170 *Aubière.*

RADIOCHIMIE. — *Site d'attaque du radical hydroxyle sur le cycle pyrimidique. Peroxydes de thymine et de thymidine.* Note (*) de MM. JEAN CADET et ROBERT TÉOULE, présentée par M. Louis Néel.

Par action du rayonnement γ sur la thymine en solution aqueuse aérée, on observe à pH < 1,7 la formation préférentielle des hydroperoxy-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymine et à pH > 1,7 des hydroperoxy-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine. Les résultats sont similaires pour la thymidine.
La substitution de l'halogène situé en position 5 chez les halohydrines 5.6 des dioxo-2.4 pyrimidines par l'ion perhydroxyle (ou hydroxyle) grâce à l'action de l'eau oxygénée (ou H_2O) en présence d'oxyde d'argent, s'effectue avec transposition de 6 en 5 de l'hydroxyle présent initialement sur le cycle. Le groupement nucléophile entrant se place en position 6. Ainsi, la bromo-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymine donne dans ces conditions l'hydroperoxy-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine. La stéréochimie de cette réaction est donnée pour la thymidine.
L'action du peroxyde d'hydrogène sur le glycol *cis* de thymine en milieu acide donne quantitativement l'hydroperoxy-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine *cis*.

Le mécanisme de peroxydation des composés pyrimidiques par attaque homolytique du radical OH de la liaison 5.6 éthylénique, suivie d'une fixation de l'oxygène moléculaire a été initialement proposé par Weiss et coll. [(1), (2)].

L'obtention par synthèse chimique des quatre isomères de l'hydroperoxy-5 (6) hydroxy-6 (5) dihydro-5.6 thymine **4** *a*, **5** *a* et leur caractérisation parmi les produits de radiolyse de la thymine **1** *a* en milieu aqueux aéré ont confirmé cette hypothèse [(3), (4)]. L'étude des propriétés spectrales (infrarouge, RMN) ne permet pas de définir sans ambiguïté la position du groupement peroxydique [(8), (12)]. Bien que les vitesses de réaction avec I^- soient différentes [(5), (6), (7)], ces composés présentent le même mode de dégradation hydrolytique à pH 7 (9).

La nature du site d'attaque radicalaire par OH· des dioxo-2.4 pyrimidines en milieu aqueux dépend du pH de la solution irradiée. On observe une brutale inversion de l'importance relative des deux types de peroxydes à pH 1,7 en étroite corrélation avec les constatations effectuées en RPE concernant les radicaux hydroxy-dihydro-5.6 thymyles **2** *a*, **3** *a* (10). Il serait surprenant que l'attaque préférentielle des radicaux OH sur C-5 à pH 2 conduise à la formation prépondérante d'hydroperoxy-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymine dans des conditions similaires. Il nous a donc paru nécessaire de reconsidérer le mécanisme de la réaction de transformation des bromohydrines ou des bromohydroperoxydes de thymine sur laquelle repose l'attribution de structure des hydroperoxy-6 (5) hydroxy-5 (6) dihydro-5.6 thymine [(3), (7), (8)].

MISE EN ÉVIDENCE DE LA TRANSPOSITION 6.5 DU GROUPEMENT HYDROXYLE SITUÉ INITIALEMENT EN 6. — 1° Les halohydrines de thymine $^{18}O_{6exo}$ **9** *a* (X = I, Br) sont préparées par action du N-iodosuccinimide ou du N-bromosuccinimide sur la thymine **1** *a* en solution dans

du DMSO renfermant une faible quantité de $H_2{}^{18}O$ (taux d'enrichissement isotopique $\simeq$ 65 %).

2° La substitution de l'halogène dans l'eau oxygénée à 15 % en présence d'oxyde d'argent conduit à la formation prépondérante d'un hydroxy-hydroperoxyde de configuration *cis*. Ces composés qui ne présentent pas de stabilité thermique suffisante sont réduits par un courant gazeux d'hydrogène sulfuré en dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine **6** *a* afin d'éviter d'éventuelles transpositions radicalaires au cours de l'analyse spectrale de masse. L'hétérolyse de la liaison peroxydique qui s'effectue de

rupture a:
$$M^{+\cdot} \longrightarrow \left[O=C=C\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix}\right]^{+\cdot} \quad m/e = 72$$
$$(M + H)^+ \longrightarrow (C_2H_5N_2O_2)^+ \quad m/e = 89$$

rupture b:
$$M^{+\cdot} \longrightarrow (C_4H_5NO_3)^{+\cdot} \quad m/e = 115$$
$$(M + H)^+ \longrightarrow (H_2N=CHOH)^+ \quad m/e = 46$$

Fig. 1. — Fragmentation de la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine sous impact électronique [11].

Fig. 2. — Oxydation périodique de la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine $^{18}O^{-5}$ **6** *a* en hydroxy-5 (^{18}O) méthyl-5 hydantoïne **8** par l'intermédiaire de la formyl-N pyruvyl-N' urée **7**.

manière stéréospécifique selon un mécanisme SN_2 au niveau de l'oxygène s'accompagne d'une rétention de configuration [8].

3° La position de l'hydroxyle ^{18}O est définie de la façon suivante :

a. La fragmentation du diol 5.6 de thymine a fait l'objet d'une étude détaillée [11]. A partir de l'ion moléculaire ou de la base protonée, les deux modes de rupture *a* et *b* (*fig.* 1) rendent compte de la formation de fragments qui possèdent l'une des deux fonctions hydroxyles.

Le tracé du spectre de masse du diol ^{18}O **6** *a* laisse apparaître un doublet caractéristique dû à la présence de l'oxygène lourd dans les fragments correspondant à $m/e = 72$, 74 et $m/e = 115$, 117 (taux d'enrichissement : 60 %). Par contre, les ions supplémentaires $m/e = 89$ et $m/e = 46$ ne montrent pas de pics isotopiques de masse $m/e = 91$ et 48.

b. La présence de ^{18}O sur le C-5 a été confirmée par voie chimique (*fig.* 2). L'oxydation périodique de la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine ^{18}O **6** *a* donne, de manière quantitative, la formyl-N pyruvyl-N' urée **7** ($m/e = 160$,

158 $M^{+\cdot}$), et ensuite, l'hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne **8** avec conservation du taux de marquage (m/e = 112, 114 $M^{+\cdot}$—CO).

STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION. — Des résultats similaires à ceux de la thymine sont obtenus pour la thymidine grâce à l'étude en spectrométrie de masse des dérivés di-O-acétylés en 3'-5'. La stéréospécificité de la réaction de substitution de l'halogène a pu être précisée en isolant et en caractérisant les différents isomères des glycols de thymidine [12]. Le diol *cis* (+) et le dérivé *trans* (—) **6** *b* provenant de la transformation de l'halogéno-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine *trans* (+) **9** *b* sont les deux formes épimères qui résultent d'une inversion de configuration du C-6 observée par ailleurs en milieu alcalin.

Fig. 3. — Substitution des halohydrines de thymine *a* (dR = H), thymidine *b* (dR = désoxy-2' β D-érythro-pento-furannosyl) et de di-O-acétyl-3'.5' thymidine *c* (dR = di-O-acétyl-3'.5' désoxy-2' β D-érythro-pento-furannosyl) par l'eau oxygénée en présence d'oxyde d'argent.

MÉCANISME. — Le transfert quantitatif du groupement ^{18}OH de C-6 en C-5 au cours de la peroxydation s'effectue selon un processus intramoléculaire par l'intermédiaire vraisemblable d'un ion ponté transitoire (*fig.* 3).

Cette transposition dont le caractère anti est lié à la position opposée du groupe migrant par rapport au nucléofuge s'accompagne d'une inversion de configuration de C-5. L'attaque nucléophile de l'ion époxydonium ou du carbocation classique par les ions perhydroxyle s'effectue préférentiellement avec rétention de configuration et conduit à la formation prépondérante de l'hydroxy-5 hydroperoxyde-6 *cis* de thymine **5** *a* ou de thymidine **5** *b*. Un mécanisme semblable caractérise la transformation du bromo-5 hydroperoxy-6 dihydro-5.6 thymine en hydroperoxy-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymine.

Remarque. — L'action de l'eau oxygénée sur la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine *cis* $^{18}O_{6_{exo}}$ conduit en milieu acide à la formation

d'hydroperoxy-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine *cis* avec départ du marquage isotopique.

En conclusion, Il est possible de concilier les résultats obtenus par synthèse chimique et par RPE [(10), (13)], relatifs à la position de l'attaque des radicaux hydroxyle en admettant qu'elle s'effectue principalement sur le C-5 pour un pH $>$ 1,7 et sur le C-6 pour un pH $<$ 1,7. Les autres méthodes de synthèse des hydroxy-hydroperoxydes impliquant l'utilisation des iodohydrines de thymine ou de thymidine en présence d'eau oxygénée et d'acide trifluoracétique, qui feront l'objet d'un prochain Mémoire, confirment ces résultats.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) G. Scholes, J. J. Weiss et C. M. Wheeler, *Nature*, 178, 1956, p. 157.
(2) J. J. Weiss, *Organic peroxides in Radiobiology* (M. Haissinsky, Ed.), Masson, Paris, 1958, p. 42.
(3) B. Ekert et R. Monier, *Nature*, 184, 1959, B. A. 58.
(4) R. Latarjet, B. Ekert, S. Apelgot et N. Rebeyrotte, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 1046.
(5) D. Barzscz et D. Shugar, *Acta Biochim. Polon.*, 8, 1961, p. 455.
(6) G. Scholes et J. Weiss, *Nature*, 185, 1960, p. 305.
(7) M. Daniels et A. Grimison, *Biochim. Biophys. Acta*, 142, 1967, p. 292.
(8) J. Cadet et R. Téoule, *Biochim. Biophys. Acta*, 238, 1971, p. 8.
(9) R. Téoule et J. Cadet, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1269.
(10) M. G. Ormerod et B. B. Singh, *Int. J. Radiat. Biol.*, 10, 1966, p. 533.
(11) J. Ulrich, R. Téoule, R. Massot et A. Cornu, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 1969, p. 1183.
(12) J. Cadet et R. Téoule, *Tetrahedron Lett.* : (*a*) 1972, p. 3225; (*b*) 1972, p. 3229.
(13) C. Lagercrantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 220.

(14) Mmes Voituriez et Georges et Mlle Pouchot ont participé à ce travail transmis à M. Néel le 13 avril.

Laboratoire de Radiobiologie,
Département de Recherche fondamentale,
Centre d'Études nucléaires,
B. P. n° 85, *Centre de Tri,*
38041 *Grenoble-Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Action de l'hydrogène sur l'oxydation des aciers dans l'eau et les solutions alcalines à haute température.* Note (*) de MM. **Philippe Berge** et **Pierre Saint-Paul**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dès 1961, Potter et Mann ([1]) avaient montré que l'oxyde formé sur les aciers au carbone dans des solutions alcalines sous pression à 300°C, se présentait sous la forme d'une double couche de magnétite de part et d'autre de la surface initiale du métal. Nous avions montré ([2]) que ce processus

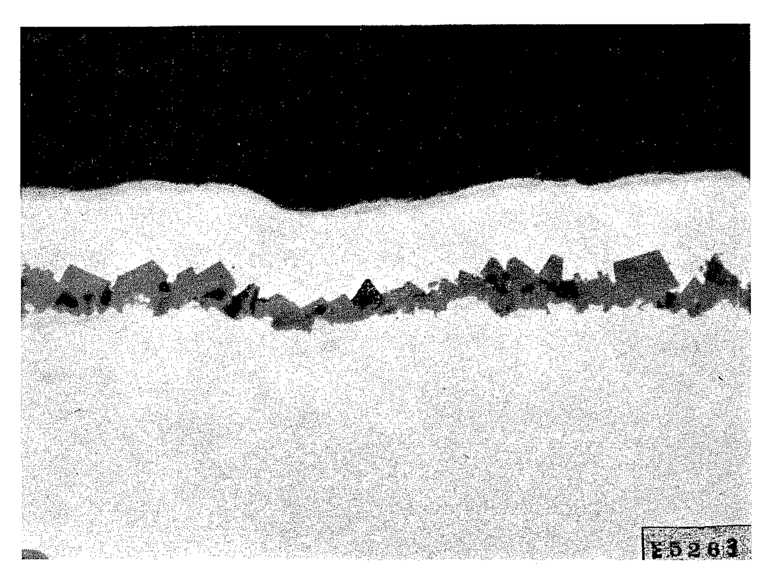


Fig. 1. — Oxydes formés (après 500 h à 290°C).
La capsule contenant la soude à 13 % placée en atmosphère d'argon renouvelé. (G × 1000.)

d'oxydation suivant une couche double pouvait être généralisé à tous les aciers et aciers inoxydables et à des solutions beaucoup moins agressives, telles que l'eau pure, au-delà de 200°C. La formation de la couche extérieure sur ces aciers se fait par un mécanisme de germination et croissance de cristaux d'oxydes spinelles à partir des ions divalents du fer et d'autres métaux présentant une solubilité élevée dans l'eau à ces températures [([2]), ([3])].

Le mécanisme de la diffusion de ces ions ferreux à travers la couche interne a donné lieu à plusieurs hypothèses jusqu'à présent non étayées par des vérifications expérimentales [([4]), ([5])].

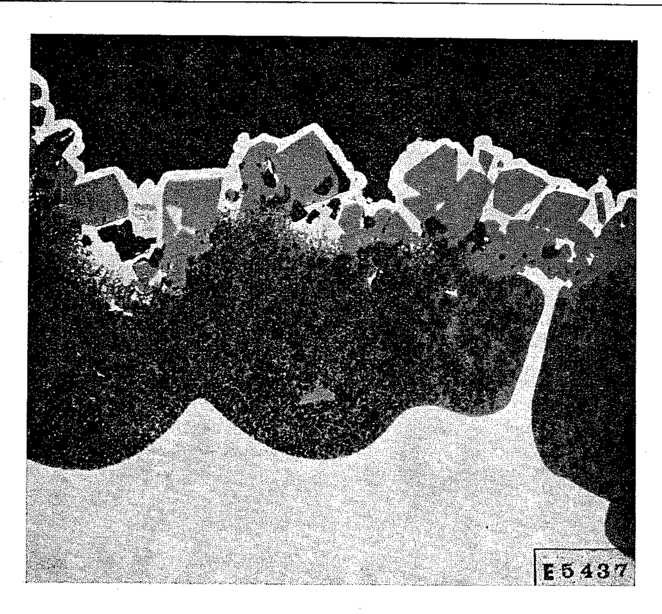


Fig. 2. — Mêmes conditions que la figure 1,
mais capsule cuivrée électrolytiquement à l'extérieur. (G × 500.)

La mise en évidence, par Sweeton et Baes, d'une réduction des ions ferriques de la magnétite par l'hydrogène pour donner des ions ferreux solubles, suivant une réaction du type

(1) $$Fe_3O_4 + 3\,(2 - b)\,H^+ + H_2 \rightarrow 3\,Fe\,(OH)_b^{(2-b)+} + (4 - 3\,b)\,H_2O$$

nous a conduits à proposer le mécanisme suivant : L'oxydation en magnétite du fer par la solution pénétrante par les pores de la couche, se fait directement au contact du métal :

(2) $$3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Une partie de la magnétite formée peut se dissoudre suivant une réaction du type (1) qui, pour une solution de soude à 13 % utilisée pour les essais décrits ci-dessus, se présente principalement sous la forme

(3) $$Fe_3O_4 + 3\,OH^- + H_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Fe\,(OH)_3^-.$$

Si K est la constante d'équilibre à la température de l'essai, la concentration en fer soluble sera donnée par la formule

$$Fe\,(OH)_3^- = K^{1/3}\,(H_2)^{1/3}\,(OH^-).$$

Au voisinage du métal la réaction (2) donnera une teneur plus élevée en hydrogène à laquelle correspondra une teneur plus élevée en fer soluble.

Dans la solution, la concentration en hydrogène, donc en fer soluble, sera généralement plus faible. Un transport de fer par diffusion est donc

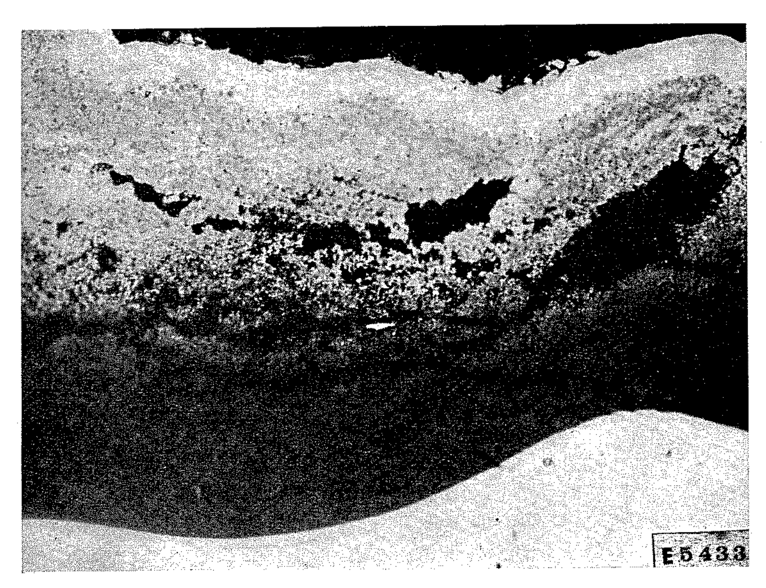


Fig. 3. — Mêmes conditions que la figure 1, mais capsule placée en atmosphère d'hydrogène (pression : 1 bar). (G × 500.)

possible, suivie d'une précipitation de la magnétite par la réaction de Schikorr qui n'est autre que le déplacement vers la gauche de l'équilibre (3).

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé les essais suivants :

1° Une capsule cylindrique (diamètre : 20 × 1 mm; hauteur : 40 mm) a été usinée dans une barre d'acier de composition suivante (%) :

C = 0,040, P = 0,034, Ni = 0,032,
Mn = 0,30, S = 0,019, Si = 0,01, Cr = 0,013.

Après remplissage d'une solution désaérée de soude à 13 %, cette capsule est fermée par soudage de l'orifice puis portée à 290°C pendant 500 h dans un four balayé par un courant d'argon très pur. L'hydrogène formé diffuse vers l'extérieur de la capsule, ainsi que l'a montré Bloom qui a utilisé cette technique pour évaluer la cinétique d'oxydation des aciers dans ces conditions ([6]). La couche d'oxyde présente alors l'aspect de la figure 1. La couche est mince (1 à 2 μm) et la partie interne pratiquement invisible.

2° Une capsule identique, après soudage, subit un dépôt de cuivre électrolytique, imperméable à l'hydrogène. Après oxydation dans les mêmes conditions, la surface interne de la capsule présente un aspect très différent (*fig.* 2). De nombreuses pustules, décrites par ailleurs [([7]), ([8])] sont formées après des temps courts. Elles se rejoignent le plus souvent pour former une couche double, dont la partie interne présente une épaisseur de 30 μm, et est semblable à celles obtenues en autoclave. Dans ce

cas, comme dans le cas de l'oxydation en autoclave, l'hydrogène formé a diffusé vers la solution, contrairement au cas précédent.

3° Le four dans lequel est introduite la capsule non cuivrée contient cette fois-ci de l'hydrogène sous une pression de 1 bar à 290°C.

L'hydrogène diffuse lentement à cette température vers l'intérieur de la capsule, augmentant ainsi le gradient d'hydrogène dans la couche d'oxyde interne. Dans ces conditions, la corrosion obtenue est très élevée ainsi que le montre la figure 3; l'oxyde très poreux se détache et la quantité formée est encore nettement supérieure à l'épaisseur de 100 μm visible sur la micrographie.

En conclusion : Il apparait donc bien que l'hydrogène formé par la réaction du fer avec l'eau joue un rôle primordial sur la solubilité et le transport des ions ferreux dans la couche de magnétite donc sur la cinétique d'oxydation de ces aciers.

La couche d'oxyde présente une porosité pratiquement nulle si l'hydrogène ne peut diffuser vers la solution; un bloquage immédiat des pores s'effectue en effet par l'oxyde formé, pratiquement insoluble en l'absence d'hydrogène.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) E. C. Potter et G. M. W. Mann, 1er *Congrès de Corrosion métallique*, Londres, 1961; Butterworths, Londres, 1962, p. 417-426.

(2) M. Warzee et Ph. Berge, 3e *Congrès de Corrosion métallique*, Moscou, 1966; *Mém. scient. Rev. Métall.*, 62, n° 3, 1965.

(3) G. Bohnsack, *V. G. B.-Mit.*, 51, nos 61-76, 1971, p. 231-247.

(4) G. J. Bignold, R. Garnsey et G. M. W. Mann, *Corrosion Science*, 12, 1972, p. 325-332.

(5) Ph. Berge, *Colloque sur la chimie de l'eau et la corrosion aqueuse dans les générateurs de vapeur*, Ermenonville, 13-17 mars 1972.

(6) M. C. Bloom, K. Krufeld et coll., *Corrosion*, 13, 1957, p. 27.

(7) M. C. Bloom, N. R. L., Report 6874, 1962.

(8) M. J. Longer et D. J. Arrowgate, 5e *Congrès de Corrosion métallique*, Tokyo, 1972.

(9) W. M. M. Huijbregts et A. Snel, 5e *Congrès de Corrosion métallique*, Tokyo, 1972.

Département d'Étude des Matériaux,
Laboratoire des Renardières
d'Électricité de France,
Les Renardières, route de Sens,
77250 Écuelles.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'étude de la perte de cohérence de fins précipités, observée au microscope électronique, dans un acier austénitique au cuivre après fluage sous charge constante.* Note (*) de MM. **Gilbert Guichon**, **René Borrelly** et **Émile Pernoux** transmise par M. Marcel Prettre.

La présence de 3 % de cuivre dans un acier austénitique conduit à la formation à 700°C de précipités sphériques, cohérents et riches en cuivre. Lors du fluage à cette même température, ces précipités perdent leur cohérence en s'entourant de dislocations. Nous expliquons ce phénomène par un mécanisme d'interaction entre les dislocations mobiles et les précipités.

Nous avons étudié la microstructure, après fluage, d'un acier austénitique dont la composition est la suivante :

	Cr	Ni	Cu	Mo	Mn	Nb	Si	Ti	C	S	P
%........	16,4	14,3	3,04	2,44	1,62	0,402	0,4	0,185	0,10	0,005	0,014

Les échantillons de 0,2 mm d'épaisseur ont subi les traitements thermiques et mécaniques suivants : un maintien de 15 mn à 1100°C, sous argon, suivi d'une trempe par retrait de l'échantillon de la partie chaude du four; puis un simple revenu, ou un fluage sous charge constante de 10 hbars à 700°C. Après amincissement électrolytique, ces échantillons ont été examinés au microscope électronique.

Après un simple revenu à 700°C, on observe de fins précipités de cuivre de forme sphérique [(1), (2)]. La figure 1 montre leur aspect pour un revenu de 480 h. Le contraste des images est dû uniquement à la déformation du réseau initial et caractérise la cohérence parfaite des précipités avec la matrice [(3), (4)].

Après 240 h de fluage, toujours à 700°C, une boucle de dislocation apparaît autour de la plupart des précipités.

Après 480 h les configurations de dislocations formées autour de chaque précipité sont de deux types :

— type A : association de deux ou au maximum trois boucles de mêmes vecteurs de Burgers, localisées autour des précipités dans des plans parallèles;

— type B : hélice entourant le précipité.

Ces deux types de configurations sont montrés sur la figure 2, où le contraste est uniquement celui des dislocations entourant chaque précipité.

Si le fluage est prolongé jusqu'à 960 h, les images obtenues sont semblables à celle de la figure 3. Les précipités sont alors entourés d'un réseau de dislocations d'interface, caractéristiques d'une perte de cohérence [5]. Celle-ci n'est pas induite par la croissance des précipités, mais se produit par suite de l'interaction des dislocations mobiles avec ceux-ci. En effet,

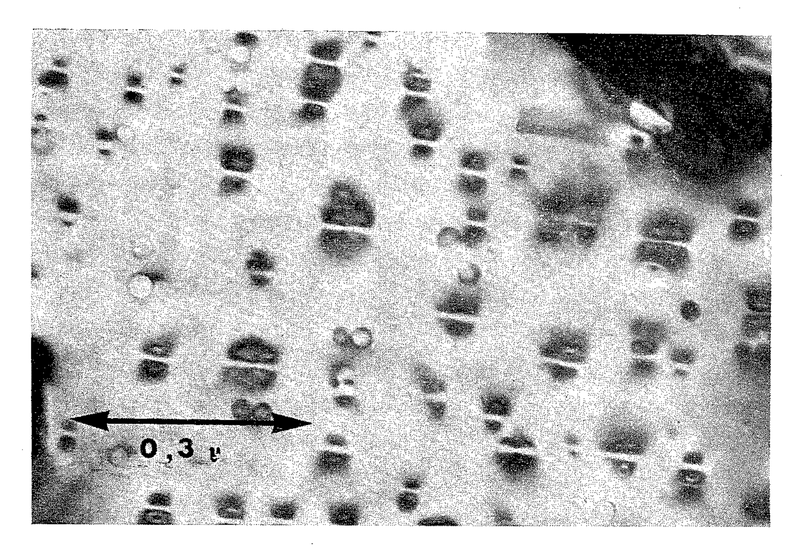


Fig. 1. — Précipitation cohérente obtenue après revenu de 480 h à 700°C.

le rayon critique pour la perte de cohérence par croissance, calculé à partir des formules de Brown et Woolhouse [6], est de l'ordre de 400 Å, alors que le rayon maximal des précipités obtenus ici est de l'ordre de 250 Å.

Cette perte de cohérence n'est pas observée sur des échantillons préalablement revenus à 700°C, puis écrouis à la température ambiante par traction à des taux de déformation bien supérieurs à ceux obtenus par fluage : c'est donc bien la montée des dislocations, lors du fluage à 700°C, qui en est responsable.

Nous pensons que les mécanismes de formation des dislocations observées autour de chaque précipité est le suivant :

1. Une dislocation mobile est bloquée par le précipité; elle le contourne, et laisse une boucle de dislocation autour de celui-ci, suivant le mécanisme décrit par Orowan [7]. Suivant la nature de la boucle, celle-ci est susceptible de se déplacer par montée. Ce processus peut se reproduire, et permet ainsi d'obtenir deux ou trois boucles comme nous les avons observées. Nous pensons que ceci peut avoir lieu de préférence dans le cas des dislocations à tendance coin.

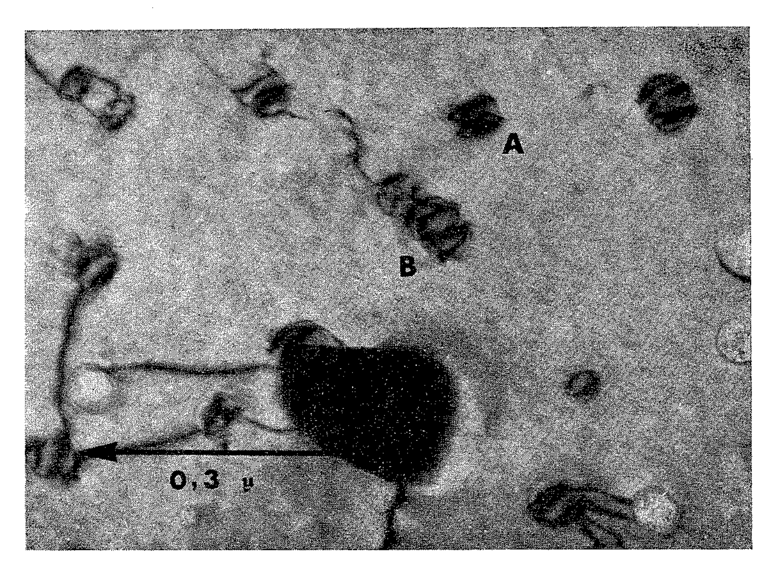


Fig. 2. — Configurations de dislocations formées autour des précipités après fluage d'une durée de 480 h, sous 10 hbars, à 700°C.

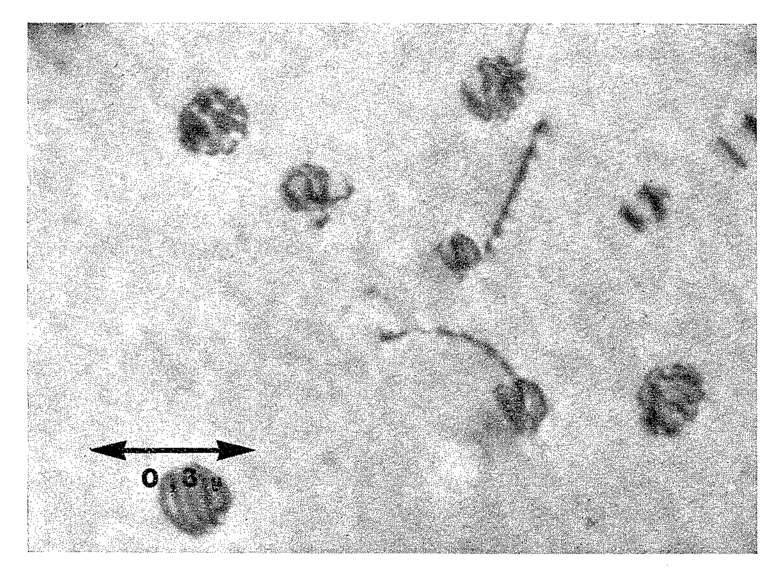


Fig. 3. — Mise en évidence de la perte de cohérence après fluage d'une durée de 960 h, sous 10 hbars, à 700°C.

Si la dislocation initiale est à tendance vis, on peut envisager le contournement du précipité par montée en hélice de celle-ci, conduisant à la configuration de type B.

2. Pour une durée plus importante du fluage, un second système de glissement ou de montée peut être activé. Les dislocations de ce nouveau système vont réagir avec les boucles ou hélices déjà formées et un réseau de dislocations pourra ainsi apparaître à l'interface précipité-matrice

Une étude plus détaillée de ces mécanismes est en cours.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) N. Bouvy, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1967.
(2) Ngo Van Bay, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1972.
(3) M. F. Ashby et L. B. Brown, *Phil. Mag.*, 8, n° 2, 1963, p. 1083.
(4) *Ibid*,. p. 1649.
(5) V. A. Phillips, *Act. Met.*, 14, 1966, p. 271.
(6) L. M. Brown et G. R. Woolhouse, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 329.
(7) E. Orowan, *Symposium on Internal Stresses in Metals and alloys*, London, The Institute of Metals, 1948, p. 451.

Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
Service de Microscopie électronique appliquée,
20, avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium* I *dans la structure cristalline de* Tl_3PO_4. Note (*) de MM. **Marcel Ganne** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure de l'orthophosphate de thallium Tl_3PO_4 a été déterminée. Le groupe spatial est P 6_3. La maille élémentaire ($a = 8,355 \pm 0,005$ Å, $c = 5,115 \pm 0,005$ Å, Z = 2) contient deux groupements PO_4 isolés. Le thalllium présente la coordinence 3 et son doublet solitaire joue un rôle stéréochimique important dans cette structure. L'orthoarséniate de thallium s'avère isotype de Tl_3PO_4.

L'existence de Tl_3PO_4 a été signalée pour la première fois par W. Crookes, puis plus récemment par H. Wondratschek et L. Merker qui ont précisé les paramètres de la maille élémentaire [(1), (2)]. Ces auteurs le préparent par réaction du nitrate thalleux sur une solution d'acide phosphorique préalablement alcalinisée par l'ammoniaque.

Nous avons obtenu des monocristaux de Tl_3PO_4 par évaporation lente à 35°C d'une solution d'un mélange équimoléculaire de carbonate thalleux et d'acide orthophosphorique. Des cristaux aciculaires à base hexagonale. de Tl_3PO_4 cristallisent en même temps que l'orthophosphate acide TlH_2PO_4

Un cristal assimilable à un cylindre de 0,01 mm de rayon et 0,5 mm de longueur a été retenu pour la détermination de la structure cristalline. Une étude effectuée à l'aide des méthodes photographiques classiques a permis de confirmer la symétrie hexagonale et les paramètres :

$$a = 8,355 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 5,115 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale $d = 7,60$ implique deux motifs Tl_3PO_4 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 7,61$).

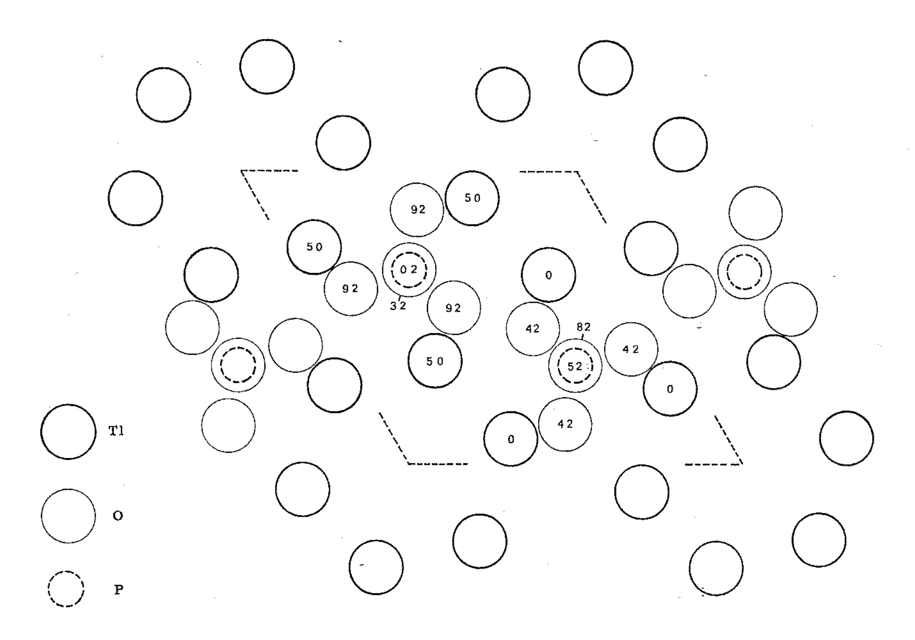
La seule condition d'existence observée ($000\,l : l = 2\,n$) est compatible avec les groupes spatiaux P 6_3 et P $6_3/m$. Des tests de doubleur de fréquence laser et de piézoélectricité (effectués au C. N. E. T. à Lannion) ont permis de retenir le groupe non centrosymétrique P 6_3.

Une deuxième étude a été entreprise à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius » CAD-3 en utilisant le rayonnement K_α du molybdène. Dans la moitié de l'espace réciproque compris entre $\theta = 4°$ et $\theta = 35°$ les intensités de 2 936 réflexions ont été mesurées avec un balayage du type $\theta - 2\theta$. Elles correspondent à 507 réflexions indépendantes. Parmi celles-ci 272 réflexions satisfaisant au test $\sigma(I)/I = 0,50$ ont été retenues. Il n'a pas été effectué de corrections d'absorption. La structure a été déterminée dans le groupe P 6_3 à l'aide de projections de la fonction de Patterson et de synthèses de Fourier.

Un premier affinement des paramètres atomiques et des facteurs de températures isotropes a été effectué à l'aide d'un programme de calcul par

moindres carrés à matrice complète, écrit au laboratoire par A. Verbaere pour « IBM 1130 » 8 K. Après huit cycles d'affinement et rejet de quatre réflexions sur les 272 utilisées le facteur de reliabilité classique est $R = 0{,}069$ et le facteur $R_\omega = \left[\sum \omega \left(|F_o| - |F_c|\right)^2 / \sum \omega \left(|F_o|\right)^2\right]^{1/2}$ est de 0,058.

Un affinement supplémentaire de quatre cycles, effectué sur CDC 6400 [à l'aide du programme SFLS 5 ([3])] a permis de préciser le tenseur d'agita-



tion thermique relatif aux atomes de thallium. Les facteurs de reliabilité obtenus sont respectivement $R = 0{,}061$ et $R_\omega = 0{,}047$ après rejet de deux réflexions sur les 272 utilisées.

Le test de Hamilton permet d'affirmer que l'introduction d'un tenseur d'agitation thermique pour les atomes de thallium conduit à un résultat significatif.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont rassemblés dans le tableau I. Le tableau II indique les principaux angles et distances interatomiques observés dans Tl_3PO_4.

La figure représente la projection de la structure selon [0 0 1]. Les atomes de thallium sont situés soit en cote 0 soit en cote 1/2. Les groupements PO_4 isolés sont disposés en files parallèles à l'axe *c*. Ce sont des tétraèdres peu déformés et les distances phosphore-oxygène sont comparables à celles rencontrées dans Li_3PO_4 (1,55 et 1,56 Å) ([4]).

Chaque atome de thallium relie deux files de tétraèdres PO_4 et admet trois voisins oxygène appartenant à trois groupements PO_4 différents.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation isotrope (Å²)

Atome	Position	x ($10^4 \sigma_x$)	y ($10^4 \sigma_y$)	z ($10^4 \sigma_z$)	B ($10^2 \sigma_B$)
Tl.........	6 c	0,3541 (01)	0,0922 (01)	0	1,64 (02)
O_1.........	6 c	0,5326 (38)	0,1333 (35)	0,4205 (56)	1,97 (45)
O_2.........	2 b	2/3	1/3	0,8188 (104)	1,80 (74)
P.........	2 b	2/3	1/3	0,5212 (81)	1,04 (18)

TABLEAU II

Principales distances interatomiques et $10^3 \sigma$ (Å).
Principaux angles et $10\,\sigma$ en degrés

Tl-Tl............	3,688 (01)	P-O_1............	1,562 (27)
Tl-O_1............	2,541 (29)	P-O_2............	1,516 (66)
Tl-O_2............	2,546 (19)	O_1-O_2............	2,511 (50)
Tl-O'_1............	2,528 (36)	O_1-O'_1............	2,555 (32)
Tl-axe 6_3.........	2,658 (01)		
O_1-Tl-O_2..........	84,4 (8)	O_1-P-O_2.........	109,2 (15)
O'_1-Tl-O_2..........	85,0 (8)	O_1-P-O'_1.........	109,7 (17)
O'_1-Tl-O_1.........	79,8 (9)		

Le thallium est ainsi au sommet d'une pyramide trigonale dont la base est constituée par trois atomes d'oxygène. Le doublet solitaire du thallium I joue un rôle stéréochimique important comparable à celui observé dans Tl_3BO_3 et $Tl_6Si_2O_7$ dont les structures ont été déterminées au laboratoire [(5), (6)].

Dans chacune de ces trois structures, les doublets solitaires se rassemblent dans des tunnels.

L'orthoarséniate de thallium Tl_3AsO_4 mis en évidence par A. Lamy puis par K. Brand et E. Rosenkranz est isotype de Tl_3PO_4.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) W. CROOKES, *J. Chem. Soc.*, 1864, p. 112.
(2) H. WONDRATSCHEK et L. MERKER, *Fortschr. Mineral*, 41, 1963, p. 162.
(3) C. T. PREWITT, *Fortran IV Fill Matrix Cristallographie Least Squares*, Program SFLS-5, 1966.
(4) J. ZEMANN, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 863.
(5) R. MARCHAND, Y. PIFFARD et M. TOURNOUX, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 177.
(6) Y. PIFFARD, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1973.
(7) A. LAMY, *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1865, p. 410.
(8) K. BRAND et E. ROSENKRANZ, *Pharm. Zentralhalle*, 79, 1938, p. 537.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
B. P. nº 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation d'une couche de carbure de zirconium sur le graphite.* Note (*) de MM. **Lionel Vandenbulcke** et **Guy Vuillard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une couche de ZrC adhérente et continue est formée sur le graphite vers 1100°C par cémentation activée, à partir de Zr, $ZrCl_4$ et H_2. La présence de chrome à côté du zirconium favorise le processus et permet d'obtenir une épaisseur de carbure de 10 μ.

Dans le but de modifier les propriétés superficielles du graphite, nous avons étudié la formation d'une couche de carbure de zirconium par transport en phase vapeur. ZrC est un composé très stable, à température de fusion élevée (3 530°C), de microdureté importante (2 600 à 3 000 kg/mm²). A ces qualités s'ajoutent la protection que ZrC peut établir entre le graphite et la zircone stabilisée cubique. En effet, Fedorus et coll. ([1]) ont montré l'absence de réaction entre ZrC et ZrO_2 jusqu'à 1800°C et Jansonov et coll. ([2]) ont montré que la protection allait jusqu'à 2 200°C.

Les méthodes directes d'application de Zr ou ZrC sur le graphite exigent des températures supérieures à 1800°C. Le transport en phase vapeur par réduction des halogénures peut s'effectuer dans certaines conditions à température beaucoup plus basse. Les réactions de réduction du tétrachlorure par l'hydrogène et de formation du carbure sont :

$$(a) \qquad ZrCl_4 + 2\,H_2 = Zr + 4\,HCl,$$

$$(b) \qquad Zr + C = ZrC.$$

Les courbes (*a*) et (*b*) sur le diagramme (*fig.* 1) représentent les variations de ΔG^0 en fonction de la température pour ces réactions; la courbe (*c*) correspond à l'équation globale du passage de l'halogénure au carbure :

$$(c) \qquad ZrCl_4 + 2\,H_2 + C = ZrC + 4\,HCl.$$

On voit que la réaction de formation du carbure par la réaction (*c*) n'est thermodynamiquement possible qu'au-dessus de 2 300 K. La décomposition simultanée des halogénures et d'un hydrocarbure peut s'effectuer à température plus basse.

$$(d) \qquad ZrCl_4 + CH_4 + x\,H_2 = ZrC + 4\,HCl + x\,H_2.$$

En opérant avec un excès d'hydrogène, Lorel ([4]) obtient des dépôts de ZrC vers 1500°C sur différents substrats.

Si on met l'atmosphère réductrice halogénée de (*a*) en présence du métal Zr, le tétrachlorure est réduit en $ZrCl_3$ et $ZrCl_2$ et les réactions

qui interviennent sont :

$$(e) \qquad ZrCl_4 + Zr = 2\,ZrCl_2,$$

$$(f) \qquad ZrCl_2 + H_2 = Zr + 2\,HCl,$$

tandis qu'en présence de la surface de carbone se forme ZrC,

$$(g) \qquad ZrCl_2 + H_2 + C = ZrC + 2\,HCl.$$

On voit sur le diagramme que la courbe ΔG_T^0 (g) atteint des valeurs proches de l'équilibre ou négatives entre 1000 et 1400°C. Ces dernières réactions sont mises en œuvre dans le procédé de cémentation activée.

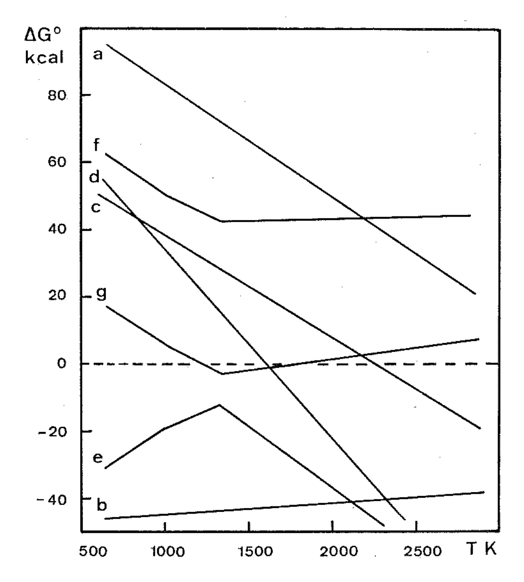


Fig. 1. — Enthalpies libres standards de réaction en fonction de la température calculées d'après les tables de Janaf ([3]).

Méthode expérimentale et résultats. — Le procédé met en contact la pièce en graphite de forme quelconque avec un mélange de poudres composé de Zr métal, $ZrCl_4$, Al_2O_3 avec ou sans NH_4Cl. La pièce à recouvrir et la poudre de cémentation sont disposées dans une boîte en graphite munie d'un couvercle semi-étanche. Cette boîte est placée dans un four, sous une circulation lente d'hydrogène à pression atmosphérique et maintenue à température constante (1100°C) pendant 2 à 48 h suivant les essais. Dans ces conditions la couche de carbure de zirconium est toujours très mince, inférieure à 1 μ.

P. Galmiche [([5]), ([6])] a montré que la présence de chrome dans les mêmes conditions de cémentation activée, peut accélérer considérablement le transport d'un métal plus électropositif tel que le zirconium.

Nous avons fait des essais avec des mélanges de poudre comprenant Zr, Cr, Al_2O_3, $ZrCl_4$ avec ou sans NH_4Cl. Dans ces conditions la couche de carbure atteint 10 μ.

La figure 2 représente la coupe transversale d'un revêtement obtenu avec un mélange de cémentation pauvre en halogénure. L'épaisseur est pratiquement constante malgré l'extrême irrégularité de la surface du graphite. On ne trouve pratiquement pas de pores ni de fissures, on constate un ancrage profond, l'adhérence est excellente.



Fig. 2. — Micrographie ×600 d'un revêtement de ZrC sur graphite de densité 1,75 obtenu à 1100°C en 20 h avec un mélange de cémentation pauvre en halogénure.

Les spectres Debye-Scherrer obtenus avec le revêtement réduit en poudre, montrent des raies dont l'épaisseur est due aux différences de composition en carbone entre l'extérieur et l'intérieur du revêtement. Les distances inter-réticulaires moyennes obtenues correspondent bien à celles de ZrC données par les tables A. S. T. M.

Tableau

hkl	111	200	220	311	222
Valeurs obtenues sur un échantillon...	2,68	2,336	1,647	1,405	1,347
Tables A. S. T. M.	2,70	2,34	1,65	1,41	1,35

L'étude du revêtement à la microsonde électronique montre généralement que la concentration en zirconium diminue de l'extérieur vers l'intérieur et que la concentration en chrome augmente vers l'intérieur. On trouve la présence de zirconium et chrome très loin à l'intérieur du graphite. La présence de NH_4Cl dans le mélange de cémentation, qui accélère la formation du revêtement, augmente la proportion de chrome

dans la couche jusqu'à atteindre 15 % vers l'intérieur. En l'absence de NH_4Cl la concentration en chrome est toujours inférieure à 2 %.

CONCLUSION. — Il est donc possible de former sur une pièce de graphite industriel une couche parfaitement continue, adhérente et non fragile de carbure de zirconium par le procédé de cémentation activée en atmosphère halogénée et hydrogénée vers 1100°C. Toutefois dans l'état actuel des travaux, la présence de chrome est indispensable pour avoir une épaisseur de revêtement appréciable.

Note. — L'étude à la microsonde électronique est effectuée au Bureau de Recherches géologiques et minières à Orléans.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) V. B. FEDORUS, T. Y. KOSOLOUPOVA et Y. B. ZUZ'NA, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 6, 1969, p. 193.

(2) G. V. JANSONOV, A. L. BURYKINA, L. V. STRACHINSKAYA et E. A. PUGATCH, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S., Metal.*, 4, 1964, p. 106. Traduction Centre Exploit. Renseig. Sc. et Techn., T/R 1343-1164.

(3) JANAF, *Thermochemic. Tables*, A. F. 04 (611), 7554, août 1965.

(4) R. LOREL, *Entropie*, 37, 1971, p. 18.

(5) P. GALMICHE, *Aéron. et Astronautique*, 8, 1969, p. 1.

(6) P. GALMICHE, *Corrosion*, 197, 1971, p. 394.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
C. N. R. S.,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie dans la série des ferrocénylcyclohexénones α et β disubstituées : détermination des configurations absolues par filiation chimique, et des puretés optiques par la méthode de dilution isotopique.* Note (*) de MM. **Hervé des Abbayes** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

Les deux couples diastéréoisomères d'α-phényl α-méthyl et de β-phényl β-méthyl ferrocénylcyclohexénones sont préparés en série optiquement active, à partir de l'acide (+)-phényl-2 méthyl-2 succinique, dont la configuration absolue S est établie par corrélation chimique; on en déduit la chiralité métallocénique des quatre cétones. La pureté optique de l'ensemble de ces produits est établie par la méthode de dilution isotopique : les racémiques nécessaires ont été marqués au tritium par incorporation d'eau tritiée au cours de leur synthèse.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué une voie d'accès aux deux couples diastéréoisomères de ferrocénylcyclohexénones **8**, **9** et **10**, **11**, en série racémique. Ces cétones sont épimérisables sous l'action du chlorure d'aluminium dans le nitrométhane. Comme préliminaire à l'étude du mécanisme de cette réaction, nous donnons ici leur synthèse en série optiquement active, leur configuration absolue et leur pureté optique.

Synthèse en série optiquement active. — Le plan de synthèse adopté est le même qu'en série racémique ([1]); la résolution de l'intermédiaire chiral intervient ici dès la première étape : l'acide (+)-phényl-2 méthyl-2 succinique **1** précurseur est obtenu par cristallisation fractionnée du sel de brucine du racémique. Au départ de ses deux esters-acides isomères **2** et **3**, on obtient respectivement le couple de cétones α-substituées **8**, **9** et le couple β substitué **10**, **11**. Le tableau I résume ces synthèses et les caractéristiques des différents composés isolés.

Configurations absolues. — *Centre chiral.* — Nous avons déterminé la configuration absolue S de l'acide (+)-phényl-2 méthyl-2 succinique **1** par corrélation chimique avec l'acide (+)-phényl-2 méthyl-2 adipique, de configuration S connue ([2]) selon le schéma :

$$\mathbf{1}\ (+) \xrightarrow{\text{2 Arndt-Eistert}} (CH_3)(C_6H_5)C(CO_2H)(CH_2)_3CO_2H \quad + (S)$$

Ce résultat est en accord avec une corrélation différente établie par Hill et Gilman, entre ce même acide **1** et l'acide phényl-2 méthyl-2 buty-

rique [3]. Le carbone asymétrique du précurseur **1** (+) S conserve sa configuration au cours des synthèses décrites au tableau I.

TABLEAU I

(+) S **1**, $[\alpha]_D^{25} = +26{,}6°$ (C = 4, éthanol absolu)

A → (+) S **2** $[\alpha]_D^{25} = +21{,}5°$(*) ; B → (+) S **3** $[\alpha]_D^{25} = +34{,}7°$(*)

1) $SOCl_2$ 2) FcH(**) + $AlCl_3$

(+) S **4** $[\alpha]_D^{20} = +90°$(***), F = 110° ; (+) S **5** $[\alpha]_D^{20} = +160°$(***), F = 133°

A_3 → **6** S ; B_3 → **7** R

A_4 → **8**, **9** ; B_4 → **10**, **11**

	8	9	10	11
	2 R_p, 6 S_c	2 S_p, 6 S_c	2 R_p, 5 R_c	2 S_p, 5 R_c
$[\alpha]_D^{20}$	—347 (***)	+380 (***)	—40 (***)	+262 (***)
F (°C)	166	129	145	134

(*) C = 1,9; chloroforme.
(**) FcH = ferrocène.
(***) C = 0,5; toluène. Formule brute des quatre cétones : $C_{21}H_{20}OFe$.

Chiralité métallocénique. — Les configurations relatives du centre chiral et du plan chiral métallocénique des cétones diastéréoisomères **8** et **9**, **10** et **11** ont été établies par RMN en série racémique [1]. La configuration absolue du centre chiral est connue : elle impose le sens d'enroulement de la chaîne latérale des acides **6** et **7** autour du cycle cyclopentadiényle au cours des cyclisations A_4 et B_4, pour l'obtention des deux couples **8**, **9** et **10**, **11**, dont la chiralité plane métallocénique est alors fixée.

Cette dernière est décrite selon les conventions de Cahn, Ingold et Prelog ([4]) et figure au tableau I. La cohérence entre les résultats annoncés dans les deux séries (α et β substituée) est contrôlée par corrélation chimique : les cétones **8** et **11**, de chiralités métallocéniques opposées, conduisent par réduction complète au même carbure cristallisé **12** :

8 ou **11** $\xrightarrow{[H]}$ [structure : C_6H_5, CH_3] **12** { formule $C_{21}H_{22}Fe$; F 130°C ; $[\alpha]_{546}^{25}$ + 58° (C = 1; $CHCl_3$)

Puretés optiques. — Les puretés optiques ont été déterminées par la méthode de dilution isotopique ([5]) : une quantité connue de racémique marqué est recristallisée en présence d'une quantité connue du même composé optiquement actif. La rotation maximale de ce dernier est déduite de l'activité spécifique et du pouvoir rotatoire des cristaux récoltés.

Tableau II

$[\alpha]_D^{20}$ (*)

Substance	mesuré	Maximum calculé
1	+ 26,6	+ 26,3
4	+ 90	+ 94
5	+160	+160
8	—347	—351
9	+380	+382
10	— 40	— 40
11	+262	+252

(*) C ≃ 0,5; toluène; excepté pour l'acide (+) **1** : C = 4, éthanol absolu, *t* = 25°C

Les racémiques marqués nécessaires ont été préparés de la manière suivante : l'acide *racémique* **1** a été marqué au tritium sur le carbone méthylénique de la chaîne par incorporation d'eau tritiée au cours de sa préparation ([6]); activité spécifique : 0,3 μCi/mmole. Le ferrocène tritié, précurseur radioactif des cétones **8**, **9**, **10** et **11** *racémiques* marquées est préparé selon un schéma semblable à celui qui est utilisé pour sa deutération ([7]). L'activité des cétones marquées obtenues est d'environ 6 μCi/mmole.

Les pouvoirs rotatoires expérimentaux sont comparés dans le tableau II aux rotations maximales calculées par la méthode de dilution isotopique. L'ensemble des résultats montre que les synthèses décrites au tableau I se font sans racémisation appréciable du centre chiral.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons les conclusions relatives à l'épimérisation de ces cétones.

(*) Séance du 2 mai 1973.

(1) H. des Abbayes, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1009.

(2) Th. D. Hoffman et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, p. 1000.

(3) R. K. Hill et N. W. Gilman, *Chem. Commun.*, 1967, p. 619; N. W. Gilman, *Ph. D. Dissertation*, Princeton University, 1967 (*Diss. Abstr.*, B, 1968, p. 3220).

(4) R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 5, n° 4, 1966, p. 385.

(5) M. Raban et K. Mislow in *Topics in Stereochemistry*, John Wiley and Sons, Inc. New-York, 2, 1967, p. 202 et références citées.

(6) H. Le Moal, A. Foucaud, R. Carrié, D. Danion et C. Fayat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 828.

(7) J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merill et J. C. Smart, *J. Organometal. Chem.*, 27, 1971, p. 241.

Laboratoire
de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Régulation par retro-inhibition de la phénylalanineammonialyase par les acides cinnamiques* cis *et* trans. Note (*) de M. **Bernard Monties**, transmise par M. Georges Champetier.

Les activités phénylalanineammonialyase des feuilles de Blé et de tubercule de Pomme de terre sont rétro-inhibées par l'acide *trans*-cinnamique mais ne le sont pratiquement pas par son isomère *cis*.

De faibles doses de proche ultraviolet suffisent pour augmenter considérablement la teneur des feuilles en dérivés de l'acide cinnamique en modifiant peu leur teneur en flavonoïdes [(1) à (3)] et pour induire dans certains cas (4) l'accumulation de coumarines. Nous avons donc supposé que l'isomérisation *trans*, *cis* par le proche ultraviolet est suffisante pour lever la rétro-inhibition de la phénylalanineammonialyase : I. U. B., n° 4.3.1.5 (P. A. L.) par l'acide cinnamique *trans*, son produit de réaction. Nous rapportons ici, brièvement, des expériences faites pour vérifier cette hypothèse.

Dans un premier temps, nous avons purifié les deux isomères de l'acide cinnamique, l'isomère *cis* étant formé par irradiation dans le proche ultraviolet de l'isomère *trans* en solution méthanolique. Nous les avons séparés par chromatographie préparative sur couche de cellulose MN 300 (solvant : acide acétique à 15 %; R_f : isomère *cis* = 0,84 et isomère *trans* = 0,45). Après élution nous les avons isolés sous forme cristallisée et conservés à l'obscurité à — 25°C. Nous avons vérifié par spectrophotométrie infrarouge leurs structures *cis* et *trans* (5) et nous les avons dosés par spectrophotométrie ultraviolette (6).

Tableau

Effet des acides cinnamiques cis *et* trans *sur l'activité phénylalanineammonialyse*

Extrait enzymatique (ml/essai)	Acide cinnamique (isomère : μM/essai)	Tubercule de Pomme de terre		Feuille de Blé	
		d.p.m/essai	% inhibition	d.p.m/essai	% inhibition
1	–	3 629	–	3 851	–
0,5	–	1 713	–	1 788	–
1	*Trans* 38	664	81	522	86
1	*Trans* 19	1 656	54	1 256	68
1	*Cis* 60	3 028	15	2 236	42
1	*Cis* 30	3 581	0	3 356	10

Mesure des activités en tampon borate (pH 8,8-0,1 M) à 40°C pendant 4 h; mélange réactionnel : 3,5 ml, contenant 60 μM de D, L-phénylalanine et 0,5 μCi de U-^{14}C-L-phénylalanine (R. S. : 492 mCi/mM).

c

Dans un second temps nous avons comparé la rétro-inhibition de la P. A. L. par ces deux isomères. Nous avons préparé des poudres acétoniques de feuilles de Blé et de tranches de tubercules de Pomme de terre, préalablement exposées 24 h sous lumière blanche (15 000 lux). La P. A. L. a été extraite en présence de charbon actif dans un tampon borate; l'activité des extraits, mesurée à 290 nm ([7]), était dans les essais rapportés ici (tableau) comprise entre 35 et 40 unités/ml. Nous avons utilisé la D, L-phénylalanine comme substrat avec lequel nous avons observé, dans tous les cas, une cinétique michaélienne. Comme cependant, il est démontré que la P. A. L. de Pomme de terre ([8]) et vraisemblablement celle du Blé, comme celle du Maïs ([8]), ne sont pas michaeliennes par exemple avec la L-phénylalanine, nous nous sommes placés en conditions de saturation par le substrat afin de pouvoir interpréter les résultats ([9]). Pour la même raison, le mécanisme de la rétro-inhibition par l'acide *trans*-cinnamique étant très complexe ([8]), nous nous sommes placés aussi à saturation en effecteur. Les résultats de la comparaison sont rapportés dans le tableau.

Ces résultats, bien qu'obtenus avec des extraits enzymatiques bruts, sont tout à fait concordants : l'acide *trans*-cinnamique se comporte comme un rétroinhibiteur de la P. A. L., à la différence de son isomère *cis*. Ces résultats paraissent donc confirmer l'hypothèse faite plus haut sur la régulation de la biosynthèse des polyphénols par l'ultraviolet. Ils permettent de plus d'expliquer l'accumulation de coumarine dont la biosynthèse dépend de l'isomérisation *trans, cis* enzymatique ([10]) de l'acide cinnamique. Il semble donc que ce type de régulation par l'ultraviolet, par isomérisation *cis-trans*, soit général car il a été rapporté chez les plantes ([11]) et les champignons ([12]); il pourrait exister aussi chez les animaux, qui seraient protégés contre l'ultraviolet par une levée de la rétro-inhibition ([13]) de l'histidase par l'acide *trans*-urocanique.

(*) Séance du 21 mai 1973.

([1]) B. Monties, *VIe Intern. Congress of Photobiologie*, Comm. n° 177, Bochum, 1972.
([2]) A. Frey-Wissling et S. Bäbler, *Experientia*, 13, 1957, p. 399-400.
([3]) H. V. Lott, *Planta*, 55, 1960, p. 480-495.
([4]) D. E. Koeppe et coll., *Phytochem.* 8, 1969, p. 889-896.
([5]) L. J. Bellamy, *Infrared spectra of complex molecules*, Methuen, 1958, p. 45 et 166.
([6]) A. I. Scott, *Interpretation of ultraviolet spectra*, Pergamon Press, 1964, p. 119.
([7]) J. Koukol et E. E. Conn, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2692-2698.
([8]) E. A. Havir et coll., *Plant Physiol.*, 48, 1971, p. 130-136.
([9]) D. E. Atkinson et G. M. Walton, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 757-763.
([10]) J. R. Stoker, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 17-20.
([11]) P. W. Zimmerman et A. E. Hitchcook, *Contr. Boyce Thompson Institut*, 10, 1939, p. 197-200; l'activation par l'ultraviolet de la ribulose-1,5-diphosphate carboxylase en présence d'acide chlorogénique pourrait en être aussi un exemple.
([12]) P. J. Allen, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 69, 1972, p. 3497-3500.
([13]) H. P. Baden et M. A. Patak, *J. Invet. Dermatol.*, 48, 1967, p. 11-17.

Laboratoire de Chimie biologique
et de Photophysiologie,
I. N. R. A.,
Institut National Agronomique,
78850 *Thiverval-Grignon,*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante de formation du complexe chrome III tris* L-*α-alanine par dichroïsme circulaire.* Note (*) de MM. **Pierre Vieles** et **Alain Bonniol**, transmise par M. Georges Champetier.

La constante globale de formation β_3 du complexe chrome III tris L-α-alanine est calculée à partir de données sur le dichroïsme circulaire, par une méthode mise au point dans notre laboratoire.

Dans le cadre de notre étude sur l'isolement des différents isomères des complexes chrome III-α-aminoacide [1], nous avons mis en évidence la formation prépondérante d'un isomère du chrome III tris L-α-alanine, le diastéréoisomère β (—) par similitude des spectres infrarouges avec ceux du cobalt III tris L-α-alanine pour lesquels les formes α et β avaient été déterminées [[2], [3]].

La courbe de dichroïsme circulaire gauche de cet isomère présente un maximum à 520 nm caractéristique de l'entité β (—) considérée. Remarquons que toute variation de l'emplacement de ce maximum ou de l'allure de la courbe traduirait une modification de la structure du composé et donc une impossibilité de calcul de constante de formation.

Nous avons donc entrepris la détermination de cette constante de formation globale :

$$\beta_3 = \frac{(A_3\,Cr)}{(A^-)^3 \times (Cr^{3+})} \qquad (A^- : \text{ion alaninate})$$

par une méthode utilisant le dichroïsme circulaire, mise au point antérieurement [4].

Les conditions expérimentales sont les suivantes : Nous effectuons les mélanges L-α-alanine + $CrCl_3$ dans les proportions 3/1, 4/1, 5/1, 6/1, 10/1 afin de nous assurer les conditions de formation du complexe coordiné au maximum A_3Cr; chacune des solutions est divisée en parties aliquotes auxquelles sont ajoutées des quantités croissantes de soude ainsi que des quantités calculées de KCl de façon à maintenir une force ionique constante (0,1). L'ensemble est porté au bain-marie, jusqu'à stabilisation des courbes de dichroïsme circulaire aux différents pH. Avec les pH croissants, l'amplitude du maximum des courbes augmente jusqu'à une valeur qui reste constante pour les dernières parties aliquotes des solutions 5/1, 6/1 et 10/1 correspondant à la formation complète du complexe [5].

Ainsi, la lecture directe de l'amplitude du maximum à différents pH nous donne immédiatement la proportion de complexe formé. Nous avons déjà signalé cet avantage du dichroïsme circulaire sur l'absorption pure

pour laquelle il faut éliminer l'influence de l'ion métallique non coordiné, alors que dans notre cas, il ne produit aucun effet [4].

Les pK de la L-α-alanine ont été déterminés par potentiométrie dans les mêmes conditions de force ionique (0,1 fixée par KCl) et de température (20°C); nous avons trouvé, en appliquant la méthode de calcul classique au voisinage des pH présumés :

$pK_1 = 2{,}48$ par dosage avec HCl et $pK_2 = 9{,}79$ par dosage avec NaOH.

La concentration en ion chrome utilisé au départ pour chacune des solutions est de 5.10^{-3} ion/l.

La déflection enregistrée au maximum de formation du complexe avec une longueur de cuve de 5 cm et une sensibilité optimale est de 40 mm. Les moyennes des constantes β_3 pour les différentes solutions sont les suivantes :

Solution	β_3 moyen
3 AH + 1 $CrCl_3$	$6{,}54.10^{24}$
4 AH + 1 $CrCl_3$	27,5 »
5 AH + 1 $CrCl_3$	23,5 »
6 AH + 1 $CrCl_3$	11,30 »
10 AH + 1 $CrCl_3$	23,21 »

Moyenne générale $\beta_{3\,moyen} = 18{,}61.10^{24}$,
$\log \beta_{3\,moyen} = 25{,}27$.

Les faibles variations des constantes pour les différentes proportions dans les solutions sont une preuve supplémentaire de l'unicité du complexe formé.

CONCLUSION. — Il est bien évident qu'une telle détermination de constante de formation par le dichroïsme circulaire n'a été possible avec un tel composé que parce que nous n'avons isolé qu'un seul diastéréoisomère : β (—) dans ces conditions expérimentales relativement douces et qu'il est donc le seul en solution à donner une courbe de dichroïsme circulaire négatif dans le spectre visible avec un maximum à 520 nm.

De plus, les mesures ne sont valables que dans un faible domaine de pH situé entre 3 et 5, en dehors de ce domaine, les valeurs sont fortement divergentes car la coordination est modifiée aux pH plus acides [5] et une précipitation a lieu aux pH plus basiques.

(*) Séance du 21 mai 1973.

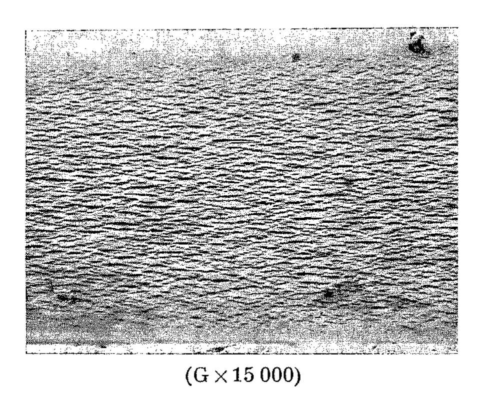
(1) P. VIELES et A. BONNIOL, *J. Chim. Phys.*, 1973, p. 348.
(2) HISAYUKI MIZUOCHI, AKIRA UEHARA, EISHIN KYIUNO et RYOKICHI TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 1555.
(3) A. BONNIOL, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1812.
(4) A. BONNIOL, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 414.
(5) M. J. JANSSEN, *Rec. chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1397.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Observations par microscopie électronique de la distribution du greffage, initié sous particules lourdes ionisantes, dans un film polymérique et nouveau type de membrane en résultant.* Note (*) de MM. **Joseph Marchand**, **Jean-René Puig**, Mme **Claudine Augé** et M. **Philippe Maire**, présentée par M. Francis Perrin.

La distribution des zones greffées dans l'épaisseur d'un film polymérique est mise en évidence. Lors du greffage initié par les rayons γ, des microphases de copolymère sont orientées parallèlement à l'axe d'étirement du film. Lors du greffage initié avec des ions lourds accélérés, le copolymère est distribué selon une couche continue recouvrant la paroi interne de microcanaux ainsi que la surface du film.

Il est possible de réaliser des membranes poreuses en utilisant l'action de particules lourdes ionisantes. Celles-ci laissent en effet dans les polymères des traces qu'on peut matérialiser sous forme de microcanaux rectilignes [(1), (2)].



(G × 15 000)

Fig. 1. — Coupe après teinture d'un film de polyester de 6 microns d'épaisseur, greffé de 10 % de polyacide acrylique sous ^{60}Co.

Nous avons réussi à associer à la création de microcanaux un greffage dans la paroi de chacun d'eux, en amorçant la fixation d'un composé vinylique dans le film pendant l'irradiation par les particules lourdes ionisantes, puis en révélant les traces par attaque chimique (3). Nous avons pu obtenir ainsi des membranes possédant une structure nouvelle, encore jamais mise en évidence (4).

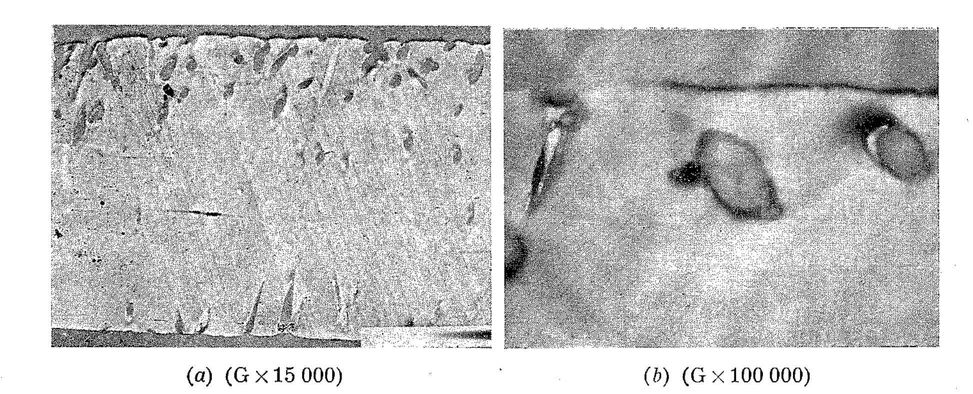
Nous avons travaillé en particulier avec des films en poly(téréphtalate d'éthylène glycol) (PTEG) de 6 μ d'épaisseur.

Le greffage a été réalisé en utilisant l'acide acrylique (AA) et la vinyl-2-pyridine (VP). Nous avons pris comme source de rayons γ, le ^{60}Co et comme source d'ions lourds accélérés le ^{252}Cf.

Trois modes de préparation ont été appliqués :

I. *Rayons* γ. — Le film est immergé dans une solution aqueuse d'AA. L'ensemble est irradié après dégazage complet. On lave alors à l'eau bouillante jusqu'à poids constant et l'on colore les greffons au vert Malachite.

II. *Ions lourds accélérés.* — Le film est placé près d'une source plane de ^{252}Cf en présence de vapeur de VP et d'argon. On lave au méthanol, puis on révèle les traces dues aux fragments de fission avec de la soude 6 N à 60°C pendant un temps qui détermine le diamètre des pores. La poly (VP) fixée est alors colorée au rouge Cibalane.



(*a*) (G × 15 000) (*b*) (G × 100 000)

Fig. 2. — Polyester irradié par ^{252}Cf, révélé par NaOH, greffage de polyvinyl-pyridine au cours de l'irradiation (20 %). (*a*) Coupe de la membrane avant teinture. (*b*) Mise en évidence de la position annulaire du greffage sur des canaux coupés, et sur la surface du film.

III. *Ions lourds accélérés puis rayons* γ. — Dans une première étape on forme par irradiation au ^{252}Cf, puis attaque à NaOH, des films poreux (10^8 pores.cm^{-2}, de 600 Å de diamètre). Ces films poreux sont alors greffés sous rayons γ dans une solution de VP et enfin lavés et colorés comme en II.

Ces films greffés ont été examinés en microscopie électronique par transmission (« Philips » EM 300). Ils ont donné lieu aux observations suivantes :

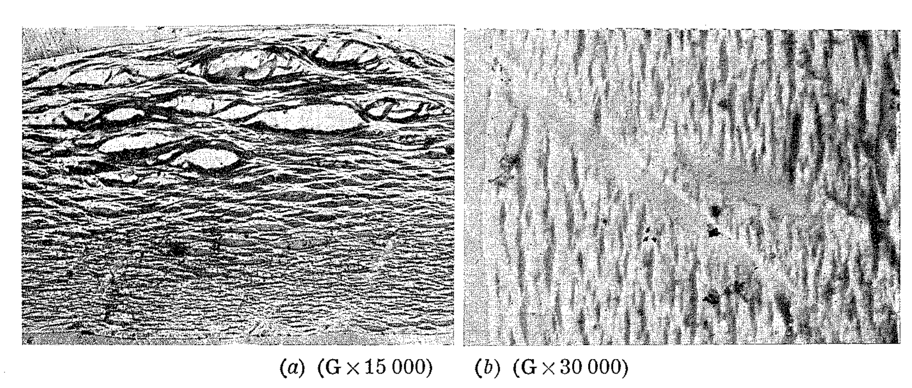
Mode I : Des microphases greffées sont réparties de manière homogène dans l'épaisseur du film et alignées parallèlement au sens d'étirement du film (*fig.* 1). En moyenne elles ont la forme de lentilles de 1000 à 2 000 Å de diamètre pour 100 à 200 Å d'épaisseur.

Mode II (*fig.* 2 *a*) : En absence de teinture, des microcanaux apparaissent clairement. Leur diamètre près de la surface est voisin de 0,2 μ. On remarque l'asymétrie dans la distribution du nombre de canaux entre les faces (la face exposée est en haut de la photo) en raison de l'absorption

d'une partie des particules dans l'épaisseur du film. Les diamètres des canaux, bien que coupés à des niveaux différents, ont des valeurs peu dispersées.

Selon le mode II après teinture (*fig.* 2 *b*) : On note les anneaux sur le pourtour des canaux coupés. La poly (VP) semble donc fixée de façon pratiquement continue au voisinage du lieu de passage des fragments de fission, ainsi d'ailleurs qu'à la surface du film. Une membrane de 3.10^8 pores.cm^{-2} de 500 Å de diamètre, laisse passer sous 0,2 bar, 20 ml.h^{-1}.cm^{-2} d'eau, soit près de 10 fois plus qu'en l'absence de greffage, toutes choses égales par ailleurs.

Mode III : Film rendu poreux ($0{,}3.10^8$ pores.cm^{-2} de 600 Å de diamètre) puis greffé sous γ de 40 % de poly (VP).



(*a*) (G × 15 000) (*b*) (G × 30 000)

Fig. 3. — Polyester irradié par ^{252}Cf, révélé par NaOH puis greffé de polyvinyl-pyridine sous ^{60}Co et teint. (*a*) Coupe du film greffé. (*b*) Mise en évidence des zones greffées autour d'un pore débouchant du côté le moins perturbé.

La figure 3 *a* montre une déformation après greffage attribuable à la répartition inégale de la porosité entre les faces (face exposée en haut de la figure). Des pores sont détruits. Certains d'entre eux, débouchant du côté le moins perturbé, subsistent et permettent de voir (*fig.* 3 *b*) des microphases greffées aboutissant de façon discontinue dans la paroi des pores. Ces membranes ainsi que toutes les membranes greffées sous γ sont pratiquement étanches au passage d'eau dans les conditions citées précédemment.

Cet ensemble d'observations met en évidence l'existence de structures de greffage très différentes. Un nouveau type de distribution des copolymères greffés a été obtenu. Il résulte de l'action d'ions lourds accélérés. Il est caractérisé par une distribution du copolymère greffé en couche mince continue dans la paroi interne de microcanaux rectilignes.

Des films de polyester greffés de cette manière avec des polyélectrolytes ont manifestés des propriétés de transport intéressantes vis-à-vis de l'eau.

De larges possibilités sont ainsi ouvertes dans la mesure où l'on peut agir sur le nombre et le diamètre des microcanaux, sur la nature et l'épaisseur des films de départ, sur les caractères physicochimiques des greffons et enfin sur le choix des ions lourds accélérés.

Ce nouveau type de membrane est en cours d'étude dans le cadre du contrat DGRST-72 70850.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) General Electric, Technical Information Series, Rapport n° 72 CRD 107, mars 1972.

(2) M. Monnin, *Journées d'enregistrement des traces*, p. II-73, Laboratoire de Physique nucléaire de l'Université de Clermont-Ferrand, 6-9 mai 1969.

(3) J. Marchand et J. R. Puig, Colloque G. F. P., *Copolymères Séquencés et Greffés*, Mulhouse, 8-10 novembre 1972.

(4) J. Marchand, *Développement des applications industrielles de la chimie sous rayonnement*, A. T. E. N., 13-14 mars 1973 (à paraître dans *Revue Générale des Caoutchoucs et Plastiques;* juin 1973).

J. M. et J.-R. P. : *Centre d'Application et de Promotion des Rayonnements ionisants, C. E. N.-Saclay,* 91400 *Gif-sur-Yvette;*

Cl. A. et Ph. M. : *Laboratoire de Microscopie Électronique par Transmission, Service de Chimie physique, C. E. N.-Saclay,* 91400 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Description des orbitales σ et π de la molécule d'éthylène par une base réduite de fonctions gaussiennes sphériques.* Note (*) de MM. **Michel Tropis** et **Philippe Durand**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les orbitales moléculaires localisées $(C—C)_\sigma$ et $(C—C)_\pi$ de la molécule d'éthylène sont décrites par plusieurs jeux d'orbitales gaussiennes sphériques laissées flottantes dans les régions de grande densité électronique entre les deux atomes de carbone. Les niveaux de ces orbitales moléculaires se rapprochent des niveaux obtenus par un calcul du type Hartree-Fock.

Les orbitales d'un déterminant de Slater associées aux paires d'électrons d'une molécule sont aussi bien des *orbitales moléculaires délocalisées* sur l'ensemble de la molécule que des *orbitables moléculaires localisées* dans le cœur des atomes, les liaisons et, éventuellement, les paires libres. Les méthodes d'orbitales moléculaires localisées ont l'avantage de fournir une théorie quantique de la liaison chimique en accord avec les théories qualitatives de la liaison chimique par paires d'électrons depuis le modèle de Lewis jusqu'à la théorie de la répulsion des paires d'électrons des couches de valence de Gillespie ([1]).

Les orbitales moléculaires localisées peuvent être obtenues soit indirectement par des combinaisons linéaires d'orbitales moléculaires délocalisées selon divers critères de localisation [([2]), ([3])], soit directement par minimisation de l'énergie totale de la molécule. Cette dernière méthode a été développée par Frost et divers auteurs [([4]) à ([10])] qui utilisent des bases réduites d'orbitales gaussiennes sphériques (O. G. S.) laissées « flottantes » dans les régions de grande densité électronique de la molécule. L'expérience numérique acquise à ce jour montre que le modèle de Frost ainsi que le modèle de pseudo-potentiel proposé par Barthelat et Durand permettent de calculer la longueur de nombreuses liaisons covalentes à quelques pour-cent près. En ce qui concerne les orbitales de type π, l'expérience est plus réduite [([8]), ([13]) à ([16])]. Le but de cette Note est d'effectuer une description assez élaborée des orbitales localisées $(C—C)_\sigma$ et $(C—C)_\pi$ de la molécule d'éthylène.

Nous avons étudié sept bases d'O. G. S. numérotées de I à VII et représentées sur le tableau I. Pour chaque base, nous avons tout d'abord déterminé les paramètres des orbitales moléculaires localisées σ et π par minimisation de l'énergie totale de la molécule puis diagonalisé la matrice de Fock pour obtenir les niveaux des orbitales moléculaires délocalisées. La géométrie de la molécule est la géométrie standard donnée par Pople et Gordon ([17]). Dans tous les cas, nous avons pris une combinaison linéaire fixe de deux O. G. S. pour décrire les orbitales du cœur des atomes de carbone ([10]). Les résultats sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I

Énergie totale et énergie des orbitales moléculaires de la molécule d'éthylène

	base I	base II	base III	base IV	base V	base VI	base VII	Hartree Fock [18]
	χ_1, χ_2	χ_1, χ_2	χ_1, χ_2, χ_3, χ_4	χ_1, χ_2, χ_3, χ_4	χ_1, χ_2, χ_3, χ_4	χ_1, χ_2, χ_3, χ_4, χ_5, χ_6	χ_1, χ_2, χ_3, χ_4, χ_6, χ_8	
Energie totale	-74,319	-74,448	-74,559	-74,558	-74,792	-74,870	-74,875	-77,834
$1b_{1u}$	-0.123	-0.158	-0.199	-0.198	-0.258	-0.330	-0.334	-0.371
$1b_{1g}$	-0.395	-0.419	-0.368	-0.367	-0.455	-0.501	-0.503	-0.506
$3a_g$	-0.402	-0.460	-0.392	-0.393	-0.466	-0.530	-0.530	-0.562
$1b_{2u}$	-0.509	-0.533	-0.483	-0.483	-0.576	-0.624	-0.626	-0.644
$2b_{3u}$	-0.760	-0.786	-0.726	-0.724	-0.784	-0.838	-0.839	-0.782
$2a_g$	-1.019	-1.067	-1.004	-1.006	-1.065	-1.139	-1,139	-1.014

Dans la base I, l'orbitale de chaque liaison C—H est une O. G. S. centrée sur l'axe joignant les deux noyaux. Ses paramètres sont pratiquement identiques à ceux qui avaient été obtenus pour la liaison C—H de la molécule de méthane ([10]). Pour la liaison C—C, un même jeu de deux O. G. S. identiques χ_1 et χ_2 symétriques par rapport au plan de la molécule sert à former les deux orbitales σ et π :

$$\varphi_\sigma = \text{Cte}\,(\chi_1 + \chi_2),$$
$$\varphi_\pi = \text{Cte}\,(\chi_1 - \chi_2).$$

Ce premier modèle est en accord avec la conception tétraédrique de l'atome de carbone.

Avec la base II, les orbitales des liaisons C—H restent inchangées mais les orbitales $(C-C)_\sigma$ et $(C-C)_\pi$ sont décrites par deux jeux différents d'O. G. S. : une seule O. G. S. au centre de la molécule pour l'orbitale σ et deux O. G. S. identiques et symétriques par rapport au plan de la molécule pour l'orbitale π.

La description de l'orbitale $(C-C)_\pi$ est améliorée, base IV, avec l'emploi de quatre O. G. S. disposées de manière à respecter la symétrie de la molécule :

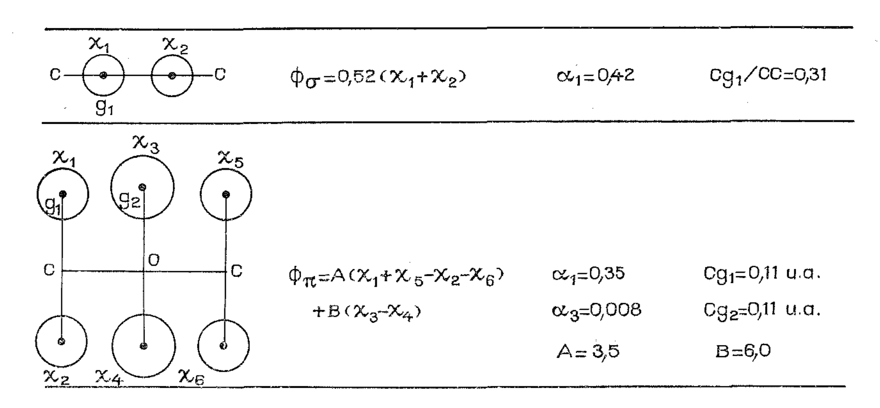
$$\varphi_\pi = \text{Cte}\,[\chi_1 + \chi_3 - \chi_2 - \chi_4].$$

L'optimisation de la position de ces O. G. S. montre qu'elles viennent se placer pratiquement à la verticale de chaque atome de carbone. Aussi,

sans rien changer à la base, imposons-nous (base IV) aux quatre O. G. S. de se placer de part et d'autre de chaque atome de carbone perpendiculairement au plan de la molécule. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques avec ceux obtenus avec la base III. Dans ces deux derniers calculs (base III et IV), l'énergie de la plus haute orbitale de type π est sensiblement abaissée mais il apparaît une remontée des énergies des

Tableau II

Paramètres de la base VI



autres orbitales moléculaires délocalisées de type σ. Cet effet peut s'interpréter par l'extension de la densité électronique associée à l'orbitale π qui conduit à une plus grande énergie électrostatique d'interaction avec les électrons des liaisons C—H. Pour pallier cette difficulté toutes les orbitales σ de la molécule sont maintenant décrites par deux O. G. S. (base V). Les liaisons C—H sont décrites par deux O. G. S. fixes précédemment déterminées sur les liaisons C—H de la molécule de méthane [10]. L'orbitale $(C-C)_\sigma$ est formée de deux O. G. S. à poids égaux situées sur l'axe C—C. Nous obtenons une amélioration de tous les niveaux y compris le niveau π. Sans modifier les orbitales σ, l'orbitale $(C-C)_\pi$ est améliorée (base VI) en ajoutant aux quatre O. G. S. du modèle précédent deux O. G. S. placées symétriquement à la verticale du centre de la molécule :

$$\varphi_\pi = A[\chi_1 + \chi_5 - \chi_2 - \chi_6] + B[\chi_3 - \chi_4].$$

Une description encore étendue (base VII) de l'orbitale $(C-C)_\pi$ au moyen de huit O. G. S. ne modifie pas sensiblement les résultats. Nous considérons donc que la base VI est notre meilleure base et nous en précisons les paramètres sur le tableau II.

L'examen de l'ensemble des niveaux des orbitales moléculaires montre que les quatre premières bases conduisent à des résultats semblables à ceux obtenus par Jungen [11] avec des bases comparables. Les niveaux

obtenus avec les bases étendues V à VII se rapprochent progressivement des niveaux obtenus avec un bon calcul du type Hartree-Fock ([18]). La meilleure base VI que nous ayons retenue pourra être transférée ultérieurement sur des polyènes conjugués; elle devrait conduire à une bonne description des orbitales moléculaires π de ces molécules.

(*) Séance du 9 mai 1973.

([1]) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972.
([2]) J. M. Foster et S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 300.
([3]) C. Edmiston et K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 457.
([4]) A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 3707 et 3714.
([5]) A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, 72, 1968, p. 1289.
([6]) A. A. Frost et R. A. Rouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1965.
([7]) A. A. Frost, R. A. Rouse et L. Vescelius, *Int. J. Quant. Chem.*, II S, 1968, p. 43.
([8]) R. A. Rouse et A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 1705.
([9]) S. Y. Chu et A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, 54, 1971, p. 760 et 764.
([10]) J. C. Barthelat et Ph. Durand, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 27, 1972, p. 109.
([11]) J. C. Barthelat et Ph. Durand, *Chem. Phys. Lett.*, 16, 1972, p. 63.
([12]) J. C. Barthelat, Communication au 4e *Colloque international de Chimie théorique d'expression latine*, Pise-Cortone, septembre 1972.
([13]) B. Ford, G. G. Hall et J. C. Packer, *Int. J. Quant. Chem.*, 4, 1970, p. 533.
([14]) M. Jungen, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 22, 1971, p. 255.
([15]) R. E. Christoffersen, D. W. Genson et G. M. Maggiora, *J. Chem. Phys.*, 54, 1971, p. 239.
([16]) R. E. Christoffersen, *Ab-initio calculations on larges molecules in Advances in quantum chemistry*, 6, 1972, p. 333.
([17]) J. A. Pople et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.
([18]) E. Palke et W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2384.

Laboratoire de Physique quantique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du molybdite de néodyme* $Nd_5Mo_3O_{16}$. Note (*) de MM. **Philippe-Henri Hubert**, **Pierre Michel** et **Alain Thozet**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce molybdite appartient au système cubique avec le groupe spatial P *n* 3 *n*. La présence des raies 421 et 432 nous oblige sans ambiguïté à prendre un groupe d'un mode primitif. La structure de ce composé est dérivée du type fluorine.

Dans une Note précédente [1], nous avions donné une représentation graphique des deux familles de molybdites lanthanidiques cubiques. Compte tenu de nos dernières études structurales, il y a lieu d'apporter un certain nombre de modifications aux formules données. D'autre part, les résultats d'analyse thermomagnétique effectuée sur quelques molybdites cubiques C, nous ont autorisé à attribuer au molybdène les degrés d'oxydation suivants : $Ln_5^{3+}Mo_2^{6+}Mo^{5+}O_{16}^{2-}$ (Ln = La à Tb).

Nous avions d'abord considéré comme représentative de la phase C la formule La_2O_3, MoO_3, 1/3 MoO_2, de groupe d'espace F *m* 3 *m*, type fluorine. Cette hypothèse structurale soulevait cependant un certain nombre d'objections. La distance anion-cation (avec distribution statistique des cations dans les sites 4 *a*) est égale à $a\sqrt{3}/4$ en prenant une maille type fluorine. Or, d'un point de vue cristallochimique, cette distance n'est pas compatible avec celle que l'on trouve pour Mo—O dans un grand nombre de composés, en fonction de la coordinence du cation [[2], [3]]. Les rayons de Mo^{6+} ou Mo^{5+} et La^{3+} sont beaucoup trop différents pour que ces métaux puissent occuper des sites équivalents et le molybdène aurait une coordinence 8 fort peu probable malgré le facteur de reliabilité très satisfaisant calculé dans l'hypothèse fluorine. En fait, un certain nombre de raies très faibles noyées dans le fond continu assez intense nous avaient échappé (spectres de poudres Debye-Scherrer), mais sont visibles sur les spectres obtenus avec une chambre à focalisation de Guinier (« ENRAF-NONIUS »). Ces raies supplémentaires ne pouvant toutes être attribuées à des impuretés, nous avons fait varier la composition autour de la formule La_2O_3, MoO_3, 1/3 MoO_2. Pour le composé $La_5Mo_3O_{16}$, on constate alors que toutes les raies observées peuvent être indexées dans un système de groupe spatial P *n* 3 *n* identique à celui admis par Faurie [4] pour le molybdate mixte $CdTm_4Mo_3O_{16}$, ce qui revient à doubler le paramètre d'une maille type fluorine.

Le spectre de $Nd_5Mo_3O_{16}$, (tableau I), comportant un système de raies plus nettes que celui de $La_5Mo_3O_{16}$, a permis d'en établir la structure. Les mesures des densités, déterminées par picnométrie sous vide à 25°C dans le xylène, donnent des valeurs de $\Delta_{mesuré} = 6,28 \pm 0,05$. La densité

TABLEAU I

Distances réticulaires de $Nd_5Mo_3O_{16}$

h k l	d_{mes}	I_{mes}	h k l	d_{mes}	I_{mes}
1 1 0	7,8	5,3	6 2 0	1,74	0,7
2 0 0	5,5	0,2	6 2 1	1,71	0,3
2 1 1	4,5	0,1	5 4 1	1,70	0,3
3 1 0	3,48	1,5	6 2 2	1,66	35
2 2 2	3,17	100	4 4 4	1,59	11,5
3 2 1	2,94	1,8	7 1 0 / 5 5 0 / 5 4 3	1,55	0,3
4 0 0	2,75	37,2	7 2 1 / 6 3 3 / 5 5 2	1,49	1,4
4 1 1 / 3 3 0	2,59	0,7	7 3 0	1,44	0,3
4 2 0	2,45	0,4	7 3 2 / 6 5 1	1,39	0,5
4 2 1	2,40	2,3	8 0 0	1,37	4,5
3 3 2	2,34	2,1	8 1 1 / 7 4 1 / 5 5 4	1,35	0,5
4 2 2	2,24	0,5	6 6 2	1,26	15,6
4 3 1 / 5 1 0	2,16	3	8 4 0	1,23	13,1
4 3 2	2,04	1,7	8 4 4	1,121	10,7
4 4 0	1,94	36,7			
5 3 0 / 4 3 3	1,88	0,6			
5 3 1	1,85	0,2			
6 0 0 / 4 4 2	1,83	0,6			
6 1 1 / 5 3 2	1,78	0,6			

théorique calculée d'après les rayons X est égale à 6,33. Le paramètre étant 10,99 Å ± 0,01 Å, le nombre *n* de molécules par maille sera voisin de 4 (3,976), d'où la formule $Nd_{20}Mo_{12}O_{64}$.

Les mesures des intensités des faisceaux diffractés ont été faites à l'aide du diffractomètre « Siemens » par la méthode pas à pas et comptage des impulsions, mesures corrigées pour tenir compte d'une part du fond continu, d'autre part des différents facteurs affectant l'intensité (facteur de polarisation et de Lorentz, facteur de multiplicité). Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption qui ne dépend pas de l'angle de diffraction. Nous avons utilisé le programme d'affinement des paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés [5].

TABLEAU II

	Site	*x*	*y*	*z*	B (Å²)
Nd_1	8 *c*	0	0	0	0,5
Nd_2	12 *e*	—0,02	0,25	0,25	0,5
Mo	12 *d*	0	0,75	0,25	0,95
O_1	48 *i*	0,33	0,07	—0,13	0,9
O_2	16 *f*	0,128	0,128	0,128	0,9

B : facteur d'agitation thermique isotrope [6].

Les déterminations de la densité et le calcul du paramètre nous amènent à placer 20 ions Nd^{3+}, 12 ions Mo^{5+} et Mo^{6+} et 64 ions O^{2-} dans la maille. Le molybdène peut occuper le site 12 *d*, le néodyme les positions 12 *e* et 8 *c* et l'oxygène la position générale 48 *i* ainsi que la position 16 *f* dans le groupe spatial P *n* 3 *n*. La détermination des positions de l'oxygène qui dépendent de quatre paramètres est extrêmement difficile lorsque l'on ne dispose que d'un cliché de poudre. Néanmoins avec le peu d'informations dont nous disposions, nous proposons un modèle de structure [7] avec les positions des atomes données dans le tableau II.

Avec ces coordonnées, les distances interatomiques ont pour valeur :

$$Nd_1—O_1 = 2,47 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$Nd_1—O_2 = 2,44 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$Nd_2—O_1 = 2,48 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$Nd_2—O_2 = 2,50 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$Mo—O_1 = 1,77 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La plus courte distance observée entre les ions oxygène est de 2,69 Å. Les ions néodyme sont octacoordonnés et le molybdène est tétracoordonné.

Nous avons obtenu un facteur de reliabilité de 0,15 en tenant compte uniquement des raies de diffraction visibles.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) Ph. Hubert et R. Pâris, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1179.
(2) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
(3) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139 et 270, série C, 1970, p. 1852.
(4) J. P. Faurié, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1970.
(5) W. R. Busing et H. A. Levy, 1962 ORFLS, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
(6) A. J. C. Wilson, *Nature*, 150, 1942, p. 152.
(7) Ph. H. Hubert, *Thèse*, Lyon, 1973, p. 123.

Laboratoire de Cristallographie
et Chaire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
Université Claude Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés du composé* La_2CoO_4. Note (*) de MM. **Patrice Lehuédé** et **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé La_2CoO_4 possède une structure type K_2NiF_4. La maille orthorhombique à température ordinaire devient quadratique à 575°C. Les transitions structurales sont associées à une variation des propriétés physicochimiques mises en évidence sous air, en particulier à une évolution de la stœchiométrie en raison de variations importantes du taux d'ions Co^{3+}.

L'existence du composé La_2CoO_4 a été mise en évidence par Rabenau et Eckerlin [1] qui lui ont attribué une structure orthorhombique. L'indexation peut aussi être conduite à l'aide d'une maille monoclinique dérivée du système quadratique K_2NiF_4, de la même manière que dans le cas de Pr_2NiO_4 [2] ou La_2CuO_4 [3]. L'étude de La_2CoO_4 étant restée depuis très fragmentaire [[4], [5]], il était intéressant d'entreprendre un examen plus systématique de ses propriétés, dans le cadre d'une étude générale des composés entre oxydes de terres rares et oxydes de métaux de transition, possédant la structure quadratique type K_2NiF_4 ou une structure dérivée.

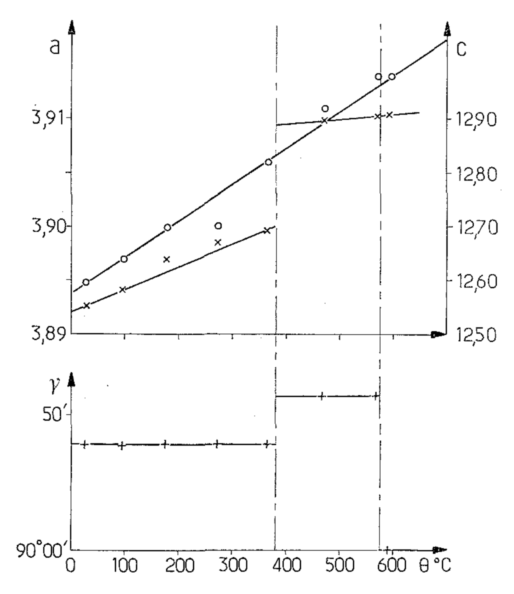
Nous avons préparé La_2CoO_4 par voie céramique, en effectuant deux recuits de 14 h à 1400°C sous argon, entrecoupés d'un broyage intermédiaire. Cette méthode se prête par ailleurs à la fabrication de barreaux frittés par pressage isostatique à 3 t/cm² des produits réactionnels avant recuit.

L'analyse des clichés X conduit aux paramètres suivants : $a = 5,530$, $b = 12,55$, $c = 5,470$ (maille orthorhombique) ou $a = b = 3,895$, $c = 12,55$, $\gamma = 90°39'$ (pseudomaille monoclinique).

L'examen à l'aide d'une chambre haute température de Guinier-Lenne sous air permet la mise en évidence de deux transformations, dont les températures ont été précisées par analyse thermique différentielle et par dilatométrie. A 380 ± 5°C, la première structure orthorhombique O_1 se transforme en une seconde structure orthorhombique O_2. A 575 ± 5°C, cette seconde structure orthorhombique O_2 devient quadratique type K_2NiF_4. La seconde forme orthorhombique O_2 peut également s'indexer à l'aide d'une pseudomaille monoclinique, dont les variations des caractéristiques mettent alors mieux en évidence les transformations (*fig.*). Les paramètres subissent peu de variations lors des changements de structure, à l'exception de c qui augmente brutalement lors de la première transition; par contre l'angle de déformation γ augmente de manière discontinue de 90°39′ à 90°57′ lors de la première transformation et tombe à 90° lors de la seconde. Ces transformations sont réversibles, quoique la première s'effectue avec un certain retard (25°C) au refroidissement. Notons enfin que la transformation orthorhombique 1 → orthorhombique 2 s'accompagne d'une diminution marquée de la résistivité électrique, et

d'une augmentation importante de la susceptibilité magnétique, alors que la seconde transformation n'a pratiquement aucune influence sur ces deux grandeurs. D'une manière générale la résistivité de La_2CoO_4 décroît lorsque la température augmente, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de La_2NiO_4 ([6]).

La_2CoO_4 est stable à l'air jusqu'à 800°C, température à laquelle il s'oxyde avec formation de La_2O_3 et de la perovskite $LaCoO_3$. Mais des dosages chimiques et des analyses thermopondérales ont montré que La_2CoO_4 est susceptible de présenter un important écart à la stœchiométrie, par



Variation thermique de l'angle γ et des paramètres *a* (○) *et c* (×) de la pseudomaille monoclinique de La_2CoO_4 sous air.

oxydation de Co^{2+} en Co^{3+}. La proportion de Co^{3+} qui est de 16 % dans le cas du composé obtenu sous argon, peut atteindre 56 % par chauffage à 400°C à l'air. Les deux transformations structurales s'accompagnent de variations de la stœchiométrie : la concentration en Co^{3+} augmente lors de la première, alors qu'elle diminue lors de la seconde.

Le comportement physicochimique en atmosphère inerte est sensiblement différent du comportement sous air; il varie avec la pression partielle d'oxygène. Dans tous les cas la structure devient quadratique type K_2NiF_4 à haute température, en général en deux temps : passage de la structure orthorhombique O_1 à une forme orthorhombique O_2, moins déformée que la précédente, intermédiaire entre la structure de départ et la structure quadratique; puis passage à la forme quadratique type K_2NiF_4. Il est remarquable de constater que les températures de transition

peuvent varier d'une expérience à une autre, entraînant dans certains cas le passage direct de la forme orthorhombique 1 à la forme quadratique. Par contre aucune anomalie n'est alors mise en évidence lors de l'étude sous argon de la variation de résistivité de La_2CoO_4 en fonction de la température.

En résumé le composé La_2CoO_4 est dans tous les cas orthorhombique à température ordinaire et devient quadratique type K_2NiF_4 à haute température. Cette structure est compatible avec des variations importantes de la stœchiométrie sur la base de l'écriture $La_2Co^{2+}_{1-y}Co^{3+}_{y}O_{4+(y/2)}$. La pression partielle d'oxygène, susceptible de provoquer des changements de stœchiométrie, a une influence très importante sur la nature des phases intermédiaires et sur les températures de transformation.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 304-306.
(2) B. Willer et M. Daire, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1482.
(3) P. Lehuédé et M. Daire, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1011.
(4) M. Foëx, A. Mancheron et M. Liné, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3028.
(5) G. Smolensky, V. Bokov et S. Kizaev, *Proceedings of the international conference on magnetism*, p. 356.
(6) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 115.

Département Science des Matériaux,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Strasbourg,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des systèmes formés par le sulfure stanneux et l'iodure ou le bromure stanneux.* Note (*) de Mlle **Françoise Thevet**, MM. **Nguyen Huy Dung** et **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Construction des diagrammes de phases des systèmes SnS-SnI_2 et SnS-$SnBr_2$ par ATD et diffraction de rayons X. Le composé Sn_2SI_2 subit une décomposition péritectique à 414°C. Il est dimorphe : Sn_2SI_2 (α) est monoclinique B 2, B *m* ou B 2/*m* et Sn_2SI_2 (β) est orthorhombique P *n a m*. Le composé Sn_2SBr_2 présente une décomposition péritectique à 235°C et est hexagonal.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé l'existence de composés ternaires de l'étain stanneux à deux anions : l'iodosulfure Sn_2SI_2, l'iodoséléniure Sn_2SeI_2 et le bromosulfure Sn_2SBr_2. Depuis, nous avons étudié par analyse thermique différentielle les systèmes formés par le sulfure et l'iodure stanneux d'une part, et le sulfure et le bromure stanneux d'autre part.

Les mélanges et combinaisons ternaires sont préparés par union directe du sulfure et de l'halogénure dans des ampoules de silice scellées sous vide, en chauffant à des températures variant de 500 à 900°C selon l'échantillon.

Le sulfure stanneux a une fusion congruente à 880°C et présente un changement de phase à 590°C. Nous étudions actuellement les binaires Sn-I et Sn-Br. Il ressort de travaux préliminaires que SnI_2 présente une décomposition syntectique à 326°C, tandis que $SnBr_2$ montre une ligne de décomposition péritectique à 224°C qui semble être toutefois à la limite de la congruence. Les coupes SnS-SnI_2 et Sn S-$SnBr_2$ ne sont donc pas nécessairement des quasibinaires, malgré l'allure des vallées eutectiques qui sont situées de part et d'autre. Cependant, dans leur ensemble, ces diagrammes se comportent comme tels. Sur les diagrammes de phases, sont représentés les points à la montée en température, sauf pour le liquidus pour lequel seuls les accidents en descente en température sont mesurables. Nous avons tracé en pointillé la courbe de liquidus partant de SnI_2 et $SnBr_2$ compte tenu des remarques précédentes.

Système SnS-SnI_2 (*fig.* 1). — Dans ce système, nous avons mis en évidence un composé défini, Sn_2SI_2, qui présente une décomposition péritectique à 414°C. L'eutectique entre Sn_2SI_2 et SnI_2 se situe à 298°C avec une composition correspondant à environ 85 molécules SnI_2 %. De plus, à 325°C l'iodosulfure a une transition de phase en rapport avec un dimorphisme qui a été établi par l'étude radiocristallographique. Des monocristaux de chacune des variétés ont été obtenus : pour la forme α de basse température par un recuit de 13 jours à 315 $\pm$ 4°C, pour la

forme β de haute température par un recuit de 7 jours à 385 ± 5°C suivi d'un refroidissement rapide. Sn_2SI_2 (β) est orthorhombique P *n a m* [1].

L'étude aux rayons X des clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg d'un monocristal de Sn_2SI_2 (α) a montré que ce composé est monoclinique. L'affinement des paramètres sur le diffractogramme de poudre a donné les valeurs suivantes :

$$a = 14,305 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$b = 17,281 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$c = 4,435 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$\gamma = 110°28 \pm 3'.$$

La masse volumique expérimentale, 5,21 g.cm^{-3} à 22,3°C, conduit à mettre six masses formulaires dans la maille. La masse volumique théo-

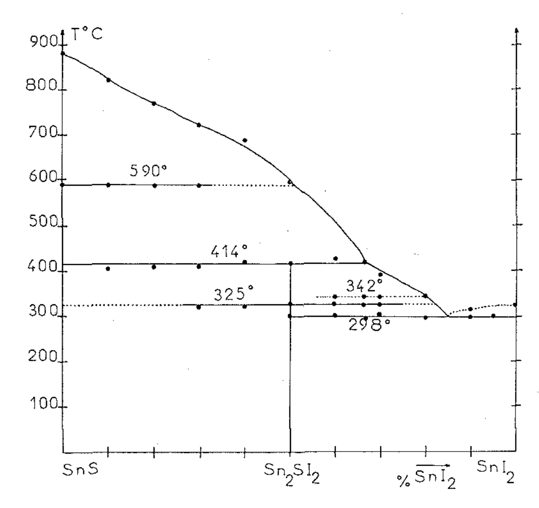


Fig. 1. — Diagramme de phase SnS-SnI₂.

rique est alors de 5,08 ± 0,01 g.cm^{-3}. Sur les clichés de Weissenberg, nous avons observé que les réflexions obéissent aux conditions suivantes, caractéristiques des groupes spatiaux B 2, B *m* ou B 2/*m* :

$$h\,k\,l : h+l = 2n$$
$$h\,k\,0 : h = 2n$$
$$0\,0\,l : l = 2n$$

Le tableau donne pour Sn_2SI_2 (α) : l'angle θ de Bragg, les indices *k h l* et l'intensité relative de chaque réflexion d'après le diffractogramme de poudre (sur anticathode de cuivre).

Sn_2SI_2 (α) est un composé lamellaire ainsi que Sn_2SI_2 (β) et Sn_2SBr_2. Des phénomènes d'orientation très marqués ont entraîné quelques difficultés dans l'identification des raies et dans l'attribution d'intensités convenables aux réflexions du diffractogramme.

Sur les diagrammes d'analyse thermique du système SnS-SnI_2, pour les compositions comprises entre 60 et 80 molécules SnI_2 %, apparaissent à 342°C des accidents thermiques de faible intensité que nous ne pouvons

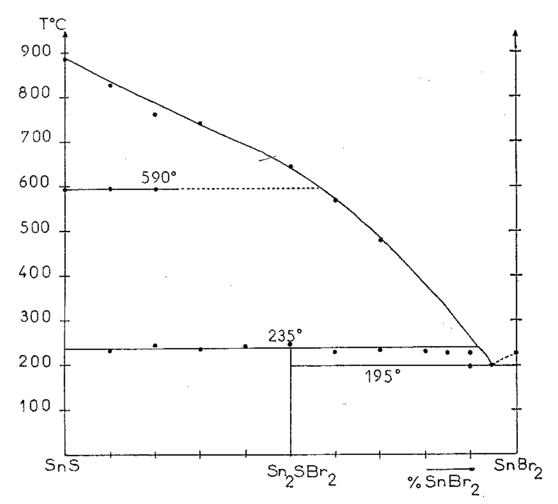


Fig. 2. — Diagramme de phase SnS-$SnBr_2$.

expliquer dans le diagramme de phases. Nous avons émis l'hypothèse que ces accidents pouvaient être dus à des phénomènes mettant en jeu une phase vapeur.

SYSTÈME SnS-$SnBr_2$ (*fig.* 2). — Dans ce système, il existe une combinaison ternaire Sn_2SBr_2 signalée antérieurement ([1]). Ce bromosulfure a une décomposition péritectique à 235°C. L'eutectique entre ce composé et $SnBr_2$

TABLEAU

Diffractogramme de Sn_2SI_2 (α) *monoclinique. Rayonnement* $K\alpha_1$ *du cuivre*

θ	*h k l*	Intensité	θ	*h k l*	Intensité
5,43	0 2 0	3	13,28	4 0 0	3
6,16	2 $\bar{1}$ 0	2	13,74	0 5 0 3 $\bar{1}$ 1	15
6,58	2 0 0	4,5	13,86	3 $\bar{2}$ 1	28,5
8,18	0 3 0	3,5	14,11	1 3 1 3 0 1	13,5
8,53	2 $\bar{3}$ 0	16	14,41	1 $\bar{4}$ 1	10
9,93	2 2 0	5,5	14,47	3 $\bar{3}$ 1 4 1 0	20
10,67	2 $\bar{4}$ 0	3,5	14,69	2 4 0	42,5
10,94	0 4 0	10	15,09	3 1 1	4,5
12,22	2 3 0	48			
12,51	4 $\bar{2}$ 0 1 $\bar{2}$ 1	15			
12,55	4 $\bar{1}$ 0	37			
12,96	2 $\bar{5}$ 0 4 $\bar{3}$ 0	100			

se situe à 195°C avec une composition correspondant à environ 95 molécules $SnBr_2$ %. Nous avons déjà dit que le bromosulfure est hexagonal. Des monocristaux de Sn_2SBr_2 ont été obtenus par un recuit de 3 jours à 226 ± 4°C suivi d'une trempe rapide.

Les études structurales de Sn_2SI_2 (α) et (β) et Sn_2SBr_2 sont en cours de réalisation sur des monocristaux.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(¹) F. Thevet, Nguyen Huy Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1279.

Laboratoire de Chimie minérale,
Laboratoire de Physique,
Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 200,
Université René Descartes,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire* $CoSO_4$-N_2H_4-H_2O ; *étude de l'isotherme* + 25°C. Note (*) de MM. **Michel Sieprawski** et **Roger Cohen-Adad**, transmise par M. Georges Champetier.

L'isotherme +25°C du système ternaire $CoSO_4$-N_2H_4-H_2O est établie. Elle permet de mettre en évidence quatre phases solides : $CoSO_4$, 7 H_2O ; $CoSO_4$, 3 N_2H_4 ; $CoSO_4$, 2 N_2H_4, H_2O et $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O. Les deux dernières sont décrites pour la première fois. La stœchiométrie de $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O n'est cependant pas déterminée avec certitude.

L'étude d'une isotherme du système ternaire $CoSO_4$-N_2H_4-H_2O est effectuée dans le but de rechercher les composés hydrazinés du sulfate de cobalt et de préciser leur domaine de cristallisation.

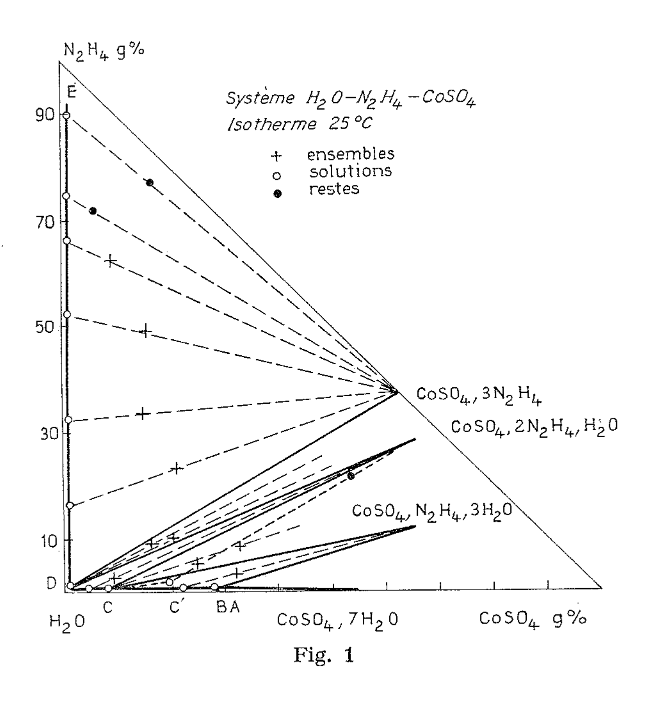


Fig. 1

L'isotherme 25°C est établie par mesures de solubilité. Les phases solides sont identifiées en appliquant simultanément la méthode des ensembles (1) et la méthode des restes (2).

Les produits de départ nécessaires à la préparation des différents mélanges ternaires sont l'eau, la solution de monohydrate d'hydrazine « Billault » et de sulfate de cobalt heptahydraté « Prolabo RP ».

L'eau est purifiée sur colonne échangeuse d'ions et soigneusement dégazée sous vide pour éliminer l'oxygène dissous. Les échantillons dont

TABLEAU

Isotherme +25°C

Ensemble (ou reste*)		Solution		
N_2H_4 (g %)	$CoSO_4$ (g %)	N_2H_4 (g %)	$CoSO_4$ (g %)	Phases solides
72,0	4,9*	74,8	Traces	$CoSO_4$, 3 N_2H_4
74,1	17,4*	89,2	»	» »
58,2	8,2	61,2	»	» »
52,2	17,6	57,0	»	» »
39,9	10,1	39,9	»	» »
22,7	15,2	17,5	»	» »
17,4	18,6	9,0	»	» »
13,1	27,9	1,2	0,10	$CoSO_4$, 3 N_2H_4 + $CoSO_4$, 2 N_2H_4, H_2O
13,8	8,1	1,3	0,08	» » » »
16,3	3,9	0,008	0,11	$CoSO_4$, 2 N_2H_4, H_2O
7,9	21,1	0,008	2,7	» »
6,1	19,6	0,010	6,4	» »
6,4	23,7	0,020	10,7	» » métastable
16,7	46,4*	0,020	16,0	» » »
19,6	53,5*	0,030	21,4	» » »
10,4	41,0	0,011	7,9	$CoSO_4$, 3 N_2H_4, H_2O + $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O
6,1	33,8	0,007	7,4	» »
5,2	32,4	0,010	11,1	$CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O
5,6	30,8	0,016	9,7	» »
3,5	29,7	0,011	17,9	» »
2,0	27,2	0,015	20,6	» »
4,1	35,5	0,020	23,6	» »
1,1	27,7	0,010	24,0	» »
8,0	50,8*	0,010	26,5	» »
2,2	38,1	0,014	27,1	$CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O + $CoSO_4$, 7 H_2O
1,6	46,5	0,015	27,6	» » »
0,004	30,1	0,004	27,2	$CoSO_4$, 7 H_2O
		0	28,2	» »

la teneur en hydrazine et en cobalt est importante sont préparés à partir de sulfate de cobalt anhydre et d'une solution concentrée d'hydrazine. Cette dernière est obtenue à partir de l'hydrazine qui cristallise, anhydre, à basse température dans le ternaire N_2H_4-NH_3-H_2O au-dessous de — 80°C ([3]).

Les mélanges de composition bien définie, placés dans un thermostat, sont brassés pendant 24 h. Les équilibres liquide-solide étant établis, les solutions saturées et les cristaux sont séparés par filtration puis analysés.

Le titre en hydrazine est déterminé à l'aide d'une liqueur titrée d'iodate de potassium en milieu chlorhydrique ([4]) Le cobalt est dosé par une méthode complexométrique [([5]), ([6])].

Les résultats sont présentés dans le tableau et la figure 1.

Le système de référence est un triangle isocèle rectangle dont le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure. Les pourcentages pondéraux de $CoSO_4$ et N_2H_4 sont portés respectivement en abscisses et en ordonnées.

Le tracé de l'isotherme comporte quatre branches limitant les domaines de cristallisation du sulfate de cobalt heptahydraté et des composés $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O; $CoSO_4$, 2 N_2H_4, H_2O et $CoSO_4$, 3 N_2H_4.

La branche de solubilité relative à l'avant dernier sel présente un important prolongement métastable (*fig.* 2), tandis que celle du dernier composé

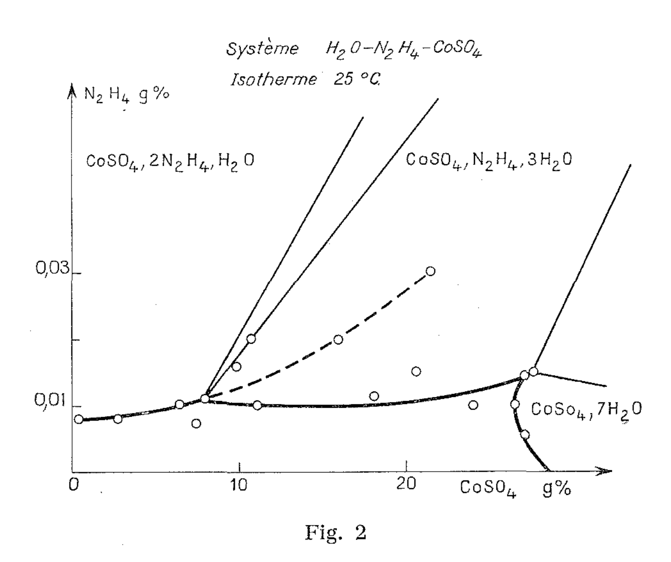


Fig. 2

se poursuit très loin le long de l'axe des ordonnées jusqu'au voisinage du point représentatif de N_2H_4 anhydre.

Les domaines de cristallisation du sulfate de cobalt II trihydrazine et du composé ternaire $CoSO_4$, 2 N_2H_4, H_2O sont suffisamment étendus pour qu'on puisse les identifier par application de la méthode des restes ou des ensembles; par contre, celui du sel $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O reste très étroit et les droites de conjugaison convergent vers les points représentatifs de plusieurs espèces chimiques voisines : $CoSO_4$, N_2H_4, 2 H_2O; $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O ou $CoSO_4$, N_2H_4, 4 H_2O.

Afin de lever l'indétermination, nous avons cherché, sans succès, à éliminer les eaux mères de la masse cristalline, par centrifugation isotherme.

Par ailleurs, le séchage sous vide des cristaux à température ambiante conduit à un solide dont la composition est très voisine de $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O. Mais il est difficile d'affirmer l'exactitude de cette formule car le solide obtenu peut résulter d'une déshydratation partielle de $CoSO_4$, N_2H_4, 4 H_2O.

En résumé, l'étude de l'isotherme + 25°C permet de mettre en évidence quatre phases solides. Deux d'entre elles sont décrites pour la première fois : $CoSO_4$, 2 NH_4, H_2O et $CoSO_4$, N_2H_4, 3 H_2O. La stœchiométrie exacte de la dernière n'a pu être précisée.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) A. CHRÉTIEN, *Amer. Chim.*, 12, 1929, p. 26.

(2) F. A. H. SCHREINMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.

(3) M. SIEPRAWSKI, *Thèse*, Lyon, 1972.

(4) SMITH et WILCOX, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 1942, p. 49.

(5) A. J. VOGEL, *A textbook of quantitative inorganic analysis*, 3e édition, Richard Clay and Company Ltd, B. Bungay, Suffolk, 1964.

(6) G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique* (*analyse quantitative minérale*), Masson et Cie, Paris, 1960.

Laboratoire de Physicochimie minérale II,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique des complexes carbonato de chrome-*II *et d'alcalins.* Note (*) de MM. **Chabane Baour**, **Ramdane Ouahes** et Mme **Hélène Suquet**, transmise par M. Georges Champetier.

La thermolyse en atmosphère oxydante des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins $K_2Cr(CO_3)_2$, 1,5 H_2O et $Na_2Cr(CO_3)_2$, H_2O a montré que ces deux complexes avaient un comportement thermique analogue. Elle conduit à la formation de chromate alcalin M_2CrO_4 et de carbonate alcalin.

La décomposition thermique des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins [(1), (2), (3)] a été suivie à différentes vitesses de chauffe par analyse thermogravimétrique sous vide et sous oxygène et par analyse thermique différentielle sous oxygène et sous air. Pour éviter que les phénomènes d'oxydation se superposent aux phénomènes de décomposition nous avons réalisé, lors de l'étude en thermobalance, la décomposition des complexes carbonato de chrome-II sous vide puis, les complexes étant décomposés, on a introduit de l'air pour avoir des résidus de décomposition en atmosphère oxydante. On obtient des résidus identiques lorsque la décomposition du complexe est réalisée entièrement sous oxygène.

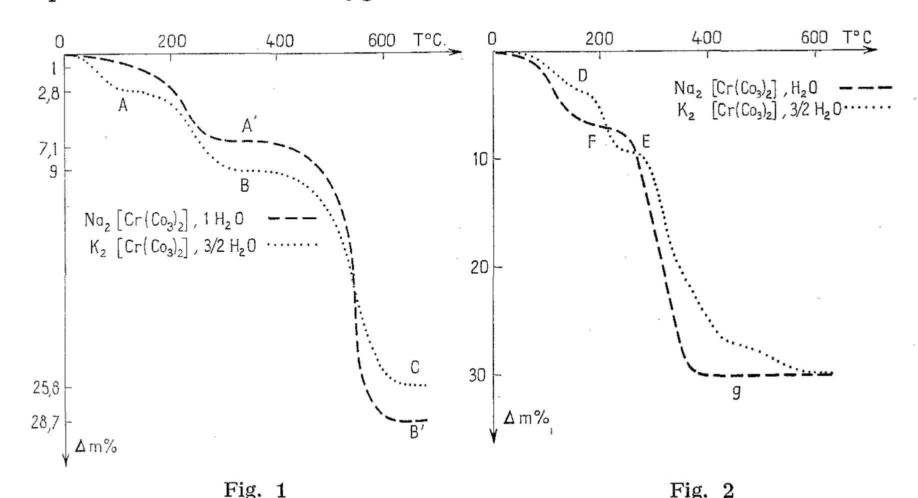


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique sous vide.
Fig. 2. — Analyse thermogravimétrique sous oxygène.

[$K_2Cr(CO_3)_2$], 3/2 H_2O. — La décomposition sous vide de ce complexe conduit (*fig.* 1) à trois paliers. Les paliers A et B correspondent respectivement au départ d'une demie-mole puis d'une mole d'eau. Le complexe contenant 1/2 mole d'eau donne un diagramme de rayons X identique à celui du complexe initial [(2), (5)]. Le complexe anhydre $K_2[Cr(CO_3)_2]$ donne un diagramme différent.

I : FFF, *d* (Å) : 7,74; FFF 6,19; f 4,52; f 4,23; fff 4,09; FF 3,90; F 3,36; fff 3,09; FF 2,93; F 2,82; f 2,69; F 2,56; f 2,55; F 2,54; fff 2,40; fff 2,21; fff 2,12; f 2,06; fff 1,96; fff 1,94; fff 1,92; fff 1,86; fff 1,85; fff 1,81; fff 1,65; fff 1,55.

Le palier C est obtenu après une perte de masse de 25,8 % c'est-à-dire après le départ d'une molécule CO_2.

La décomposition en atmosphère oxydante (air et O_2) (*fig.* 2) conduit, après la déshydratation (paliers D et E), à la formation d'un mélange constitué essentiellement de chromate de potassium. La perte de masse expérimentale 30,1 % (ΔP théorique : 29,94 %) correspond à la forma-

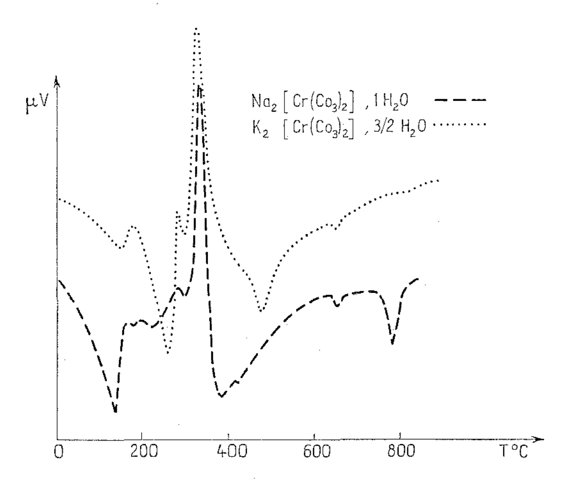


Fig. 3. — Analyse thermique différentielle sous air.

tion de K_2CrO_4 mais l'examen aux rayons X de ce résidu nous indique qu'il contient, outre K_2CrO_4, une faible quantité de K_2CO_3.

A l'analyse thermique différentielle (*fig.* 3) on observe deux pics endothermiques qui correspondent à l'obtention du produit monohydraté puis anhydre, puis deux pics exothermiques qui traduisent la décomposition du sel anhydre enfin un pic endothermique (470°) qui serait dû, d'après Mokhosoev et Aleikina ([4]) à la réaction entre K_2CO_3 et Cr_2O_3. Le pic situé à 650°C caractérise la transformation allotropique du chromate de potassium.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à envisager le processus de transformation suivant :

$$K_2[Cr(CO_3)_2],\ 1{,}5\ H_2O \xrightarrow{-1/2\ H_2O} K_2[Cr(CO_3)_2],\ H_2O \xrightarrow{-H_2O} K_2[Cr(CO_3)_2] \xrightarrow{-1\ CO_2}$$

$K_2CO_3 + CrO$
↓ $+O_2$
$K_2CO_3 + 1/2\, Cr_2O_3 + 3/4\, O_2$ } à l'air ou sous oxygène.
↓
$K_2CrO_4 + Co_2$

En effet le résidu de la décomposition sous vide donne dès son contact avec l'air un résidu identique à celui obtenu par décomposition sous oxygène ou sous air.

$[Na_2Cr(CO_3)_2]$, H_2O. — Lors de la décomposition sous vide (*fig.* 1), le palier A′ correspond à l'obtention du complexe anhydre qui a un spectre identique à celui du composé de départ [(2), (5)]. Il est en outre très stable à l'air. La perte de masse enregistrée pour le palier B′ correspond à peu près au départ d'une molécule de CO_2.

En atmosphère oxydante (*fig.* 2), nous retrouvons deux étapes : l'étape F marque la déshydratation du complexe et l'étape G correspond à la formation d'un mélange dont le principal constituant est, après examen aux rayons X, le chromate de sodium. A l'analyse thermique différentielle (*fig.* 3), on observe un pic endothermique (déshydratation), plusieurs pics exothermiques (décomposition du complexe) et un pic endothermique dont le maximum se trouve à 380° (formation du chromate de sodium). A 410°C on observe le pic endothermique correspondant au point de transition de Na_2CrO_4. D'après Mokhosoev et Aleikina, le pic endothermique vers 650°C correspondrait à la fusion de l'eutectique E_1 [55 % molécules de Na_2CrO_3-45 % molécules de Cr_2O_3] et le pic endothermique vers 780°C correspondrait à la fusion des deux composés à fusion incongruente 2 Na_2CrO_4, 7 Na_2CO_3 et 2 Na_2CrO_4, 2 Cr_2O_3. Par analogie avec le sel de potassium, nous pouvons prévoir le schéma de transformation suivant :

$Na_2[Cr(CO_3)_2]$, 1 H_2O
↓ $-H_2O$
$Na_2[Cr(CO_3)_2]$ } sous vide
↓ $-1\, CO_2$
$Na_2CO_3 + CrO$

↓ $+O_2$
$Na_2CO_3 + 1/2\, Cr_2O_3 + 3/4\, O_2$ } à l'air ou sous oxygène
↓
$Na_2Cr_2O_4 + CO_2$

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) CH. BAOUR, *Mémoire de fin d'études*, Alger, 1971.

(2) R. OUAHES, *Thèse*, Alger, 1970.

([3]) H. SUQUET, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1968.
([4]) M. V. MOKHOSOEV et S. M. ALEIKINA, *Néorgan. Khim.*, 10 (2), 1965, p. 363-365.
([5]) R. OUAHES, H. PEZERAT et J. GAYOSO, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 849.

R. O. et C. B. : *Département de Chimie,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Didouche-Mourad,*
Alger;

H. S. : *Laboratoire*
de Chimie des Solides,
Université des Sciences Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du pectorolide, nouvelle lactone sesquiterpénique isolée du* Vernonia pectoralis *Baker, Composées* (1).

Note (*) de MM. **Bernard Mompon**, **Chi-Man Ho** et **Raoul Toubiana**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Résultats d'une première étude d'une lactone sesquiterpénique isolée de *Vernonia pectoralis* Baker : le pectorolide $C_{19}H_{24}O_6$, macrocycle à 10 atomes de carbone portant une γ-lactone exométhylénique, un ester méthyl-acrylique et deux alcools primaires allyliques.

La poursuite de l'étude des lactones sesquiterpéniques isolées des plantes du genre *Vernonia* (Composées) et plus particulièrement des germacranolides [(2), (3), (4)] nous a permis d'isoler et de caractériser à partir du *Vernonia pectoralis* Baker (variété *delphinensis* H. Humbert) originaire de Madagascar, une nouvelle lactone sesquiterpénique : le pectorolide **1**.

L'extrait chloroformique du *Vernonia pectoralis* Baker fournit après séparation chromatographique deux produits : le vernolide **2** déjà isolé du *Vernonia colorata* Drake (2) et un produit amorphe plus polaire qui se dégrade rapidement à température ambiante, le pectorolide **1**, $C_{19}H_{24}O_6$ (5), $[\alpha]_D + 243°$ ($c = 1{,}05$; $CHCl_3$).

O
7
13
H
H
O
A

O CH2
—O—C—C—CH3
a
b
B

Ces deux produits présentent de grandes analogies structurales d'après les données physiques. On retrouve en particulier le groupement lacto nique (A) :

Infrarouge : ($CHCl_3$) : bandes à 1763 et 1655 cm^{-1}; RMN (6) : $C_{13}—\underline{H}$, 2 H, *d* à 6,30 et 5,79, J = 3 et 3,5 Hz; $C_7—\underline{H}$, 1 H, *m* à 3,17; ultraviolet : (éthanol) : λ_{max} 217 nm, $\varepsilon = 21\,300$

et l'ester méthyl-acrylique (B) :

Infrarouge : bande à 1715 cm^{-1}; RMN : $C—C\underline{H}_3$,3 H, *s* élargi à 1,97 ; $C{=}C\underline{H}_2$, 2 H, *m* à 6,12 et 5,67; Spectre de masse : pas de pic moléculaire; pics à *m/e* 244 (M^+ : — 18, — 86) (2) et à *m/e* 231 (M^+ : — 31, — 86); pics à *m/e* 41 et *m/e* 69 (fragments *a* et *b*).

L'action du borohydrure de sodium sur le pectorolide **1** (7) fournit après purification le dihydropectorolide **3**, amorphe, $C_{19}H_{26}O_6$, $[\alpha]_D + 148°$

($c = 1$, $CHCl_3$). Le spectre de RMN ne montre plus les doublets présents dans le spectre du pectorolide à 6,30 et 5,79; on observe par contre à 1,40 le doublet d'un méthyle secondaire (3 H, J = 7 Hz).

Les autres groupements fonctionnels sont spécifiques du pectorolide, en particulier la présence de deux fonctions alcool primaire allylique (infrarouge : bandes à 3 600 et 3 410 cm^{-1}). Le spectre de RMN du pectorolide met en effet en évidence deux séries de signaux de quatre protons chacune :

— La position et l'allure des quatre premiers — 2 *d* à 3,88 et 4,28 (J = 12 Hz) et 2 *d* à 3,96 et 4,36 (J = 14 Hz) — est caractéristique de deux groupements de type $> C{=}\underset{|}{C}{-}C\underline{H}_2OH$ (AB de deux ABX) [8]; ces signaux se retrouvent à 4,50 et 4,62 dans le spectre du dérivé diacétylé **4**, $C_{23}H_{28}O_8$, $[\alpha]_D + 107°$ ($c = 1$, $CHCl_3$) dont le spectre infrarouge est dépourvu de bande —OH; l'obtention de ce diacétate a, par ailleurs, été confirmée par l'examen de son spectre de masse, M^+ : 432, *m/e* 373 (M^+ : — 59) et *m/e* 226 (M^+ : — 86, — 2 × 60).

— Le déplacement des autres signaux situés dans la région comprise entre 4,70 et 5,55, permet de les attribuer à deux protons de type $\underline{H}{-}C{-}O$ (γ-lactone et ester), et deux à des protons de type oléfinique.

Compte tenu de sa formule brute et des groupements fonctionnels mis en évidence, on peut proposer pour le pectorolide une formule de type germacranolide : donc un macrocycle à 10 atomes de carbone dont les méthyles en 4 et en 10 seraient fonctionnalisés — caractéristique structurale déjà rencontrée dans la formule d'autres substances de ce type [8] —. La structure **1** peut donc être envisagée pour ce nouveau produit.

Afin de confirmer cette hypothèse, de préciser la position relative de la lactone et de l'ester et la stéréochimie de la substance, l'hydrogénation catalytique du pectorolide a été entreprise; l'isolement d'un produit perhydrogéné permettrait sa corrélation avec le perhydrovernolide **5** obtenu et caractérisé lors de l'hydrogénation du vernolide **2**.

L'hydrogénation du pectorolide (Pt/acide acétique) livre en fait après une première séparation deux séries de composés, mélanges d'isomères de type **5**, $C_{19}H_{32}O_4$, M^+ 324, et **6**, $C_{19}H_{32}O_5$, M^+ 340. La préparation des premiers, en quantité suffisante, est en cours, afin de pouvoir isoler, cristalliser et caractériser l'isomère prépondérant, et donc, de préciser la structure du pectorolide.

M. P. Boiteau nous a procuré et identifié les plantes. Ce travail a bénéficié d'une bourse de la Ligue Nationale Française Contre le Cancer (B. Mompon).

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) 6e Communication sur les lactones sesquiterpéniques, 5e Communication, *voir* [4].

(2) R. Toubiana et A. Gaudemer, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1333; C. M. Ho et R. Toubiana, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 941; C. Pascard, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4131.

(3) R. Toubiana, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 82.

(4) R. Toubiana, M.-J. Toubiana et B. C. Das, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 207.

(5) Les spectres de masse ont été mesurés sur un spectrographe MS 9 et la formule brute déterminée par mesure de masse en haute résolution à partir du dérivé diacétylé **4**.

(6) Les spectres de RMN ont été mesurés dans le $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (10^{-6}) à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence; *s* : singulet; *d* : doublet; *m* : multiplet.

(7) W. Herz et S. V. Bhat, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2605.

(8) M. Suchy, Z. Samek, V. Herout et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, 1967, p. 3934.

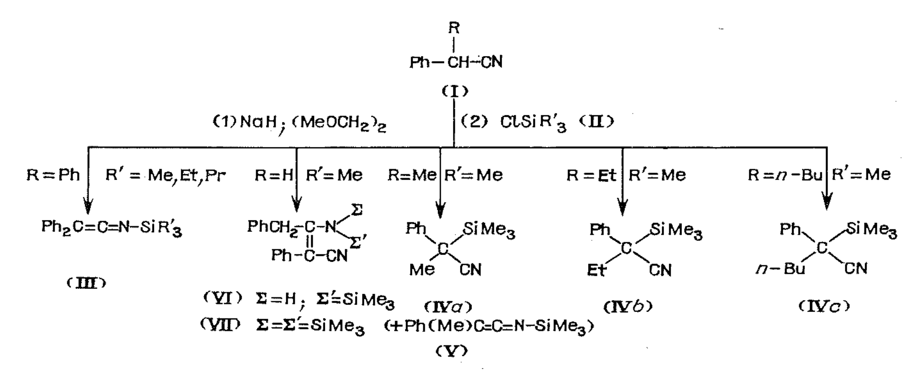
Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles données sur la silylation de nitriles; synthèse et propriétés de* N-*trialkylsilyldiphénylcétènimines*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Llonch** et **Émile Frainnet**, présentée par M. Henri Normant.

La silylation de nitriles PhCH (R) CN par action de NaH et de $ClSiR'_3$ peut évoluer vers la formation de nitriles α-siliciés ou de cétènimines N-siliciées. Les N-trialkylsilyldiphénylcétènimines se sont révélées être de très bons agents de silylation; l'addition, en présence de catalyseur, de $HSiEt_3$ sur ces dérivés a aussi été envisagée.

La silylation de nitriles renfermant au moins une liaison CH en α du groupe CN (>CH—CN) a déjà fait l'objet de divers travaux [(1) à (6)], le plus souvent avec l'acétonitrile.

Dans le cadre de nos recherches sur la silylation de différents types de nitriles, qui nous ont permis d'obtenir par action de trialkylsilanes, $HSiR_3$, en présence de catalyseur, des imines, ènamines et amines N-siliciées (7), nous mentionnons ici la silylation de nitriles PhCH (R) CN (I) (R = H, Me, Et, *n*-Bu, Ph) par action successivement de NaH et $ClSiR'_3$ dans le diméthoxy-1.2 éthane. En opérant dans des conditions comparables, nous avons isolé, avec R = Ph, la cétènimine $Ph_2C{=}C{=}N{-}SiR'_3$ (III) alors qu'avec R = Me, Et, *n*-Bu il se forme le nitrile α-silicié Ph (R) C (SiR'_3)—CN (IV); toutefois avec R = Me intervient à la distillation un peu de transposition de Ph (Me) C $(SiMe_3)$—CN (IV *a*) en cétènimine Ph (Me) $C{=}C{=}N{-}SiMe_3$ (V) [nous avons vérifié que par chauffage de (IV *a*) il se forme du dérivé (V)]; lorsque R = H, toujours dans les mêmes conditions, on obtient un mélange de dimères mono et disiliciés (VI) et (VII).



On peut remarquer qu'il y a un certain parallélisme entre la formation des dérivés (III) ou (IV) et l'ordre d'acidité attendu pour la liaison C—H dans (I) suivant la nature du groupe R : quand R = Ph, l'acidité de C—H

dans (I) devrait être la plus forte (dans l'anion qui en dérive l'atome de carbone correspondant aurait le caractère de carbanion le plus faible) et le silicium se porte, ici, sur l'azote, ce qui conduit à la forme cétènimine (III); quand R est un groupe alkyle, la mobilité de l'hydrogène de (I) devrait être plus faible (dans l'anion, l'atome de carbone concerné aurait un caractère de carbanion plus fort) et l'on obtient cette fois des dérivés C-siliciés (IV). Quand R = H on devrait avoir un cas intermédiaire; dans les conditions utilisées ici, il se forme, en fait, des dimères énamine-nitrile siliciés, dus à une addition de l'anion sur le nitrile de départ; toutefois, nous verrons, ultérieurement, que l'addition d'un mélange de $PhCH_2CN$ (R = H) et de $ClSiMe_3$ à une suspension de NaH, dans le diméthoxy-1.2 éthane, permet de limiter la formation du dimère et on obtient alors, entre autres, à la fois de la cétènimine $PhCH{=}C{=}NSiMe_3$ et du nitrile α-silicié $PhCH(SiMe_3){-}CN$.

Les cétènimines (III), $Ph_2C{=}C{=}N{-}SiR'_3$, sont des dérivés stables thermiquement mais très facilement hydrolysables. Ils se sont révélés de très bons agents de silylation : par action de (III) (R' = Me) sur des amines on obtient rapidement, à température ambiante, les N-triméthylsilylamines correspondantes; nous avons montré également [8] que cette réaction appliquée aux hydroxylamines monosiliciées, $R''_3Si{-}O{-}NH_2$, constituait un nouveau mode de synthèse d'hydroxylamines disiliciées, symétriques, $R''_3Si{-}O{-}NH{-}SiR''_3$ et dissymétriques, $R''_3Si{-}O{-}NHSiR'_3$.

$$\rho{-}NH_2 + Ph_2C{=}C{=}N{-}SiR'_3 \rightarrow \rho{-}NH{-}SiR'_3 + Ph_2CH{-}CN$$
$$(\rho = Ph,\ Me,\ C_6H_{11},\ R''_3SiO).$$

L'addition de triéthylsilane, $HSiEt_3$, sur $Ph_2C{=}C{=}N{-}SiMe_3$ a été réalisée en présence de catalyseurs métalliques; elle conduit, avec un bon rendement, à l'énamine N-disiliciée correspondante :

$$Ph_2C{=}C{=}N{-}SiMe_3 + HSiEt_3 \xrightarrow{cat^r} Ph_2C{=}CH{-}N\begin{cases}SiMe_3\\SiEt_3\end{cases}$$

Partie expérimentale. — Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectrographe « Perkin-Elmer 225 » (solutions dans CCl_4) et les glissements chimiques δ, en RMN, avec un appareil « Varian A 60 » (solvant : CCl_4 + TMS). Les analyses élémentaires, non mentionnées ici, sont conformes à la théorie.

1. *Silylation de nitriles*. — On opère en atmosphère d'argon; à 0,2 mole de NaH, en suspension dans 300 cm³ de $(MeOCH_2)_2$ (DME), on ajoute rapidement 0,2 mole de PhCH (R) CN; la température, initialement de 80° atteint 120° en fin de réaction (1 h environ); après avoir refroidi à 50°, $ClSiR'_3$, 0,25 mole, est ajouté goutte à goutte; après filtration et élimination du DME sous vide, le résidu est distillé. Pour réaliser la métallation du

nitrile Ph_2CHCN (R = Ph) nous avons pu employer, comme solvant, aussi bien du toluène que le DME.

$Ph_2C{=}C{=}N{-}SiMe_3$. — Rdt 94 %; $É_3$ 156°; n_D^{20} 1,5928; d_4^{20} 1,01; ν (C=C=N) : 2 037 cm^{-1}; δ (Si $(CH_3)_3$) : 0,3.10^{-6} (singulet).

$Ph_2C{=}C{=}N{-}SiEt_3$. — Rdt 90 %; $É_{1,2}$ 181°; n_D^{20} 1,5871; d_4^{20} 0,948; ν (C=C=N) : 2 030 cm^{-1}.

$Ph_2C{=}C{=}N{-}SiPr_3$. — Rdt 83 %; $É_{0,5}$ 183°; n_D^{20} 1,5713; d_4^{20} 0,983; ν (C=C=N) : 2 042 cm^{-1}.

Ph (Me) C $(SiMe_3)$ CN. — Après élimination du solvant, le produit brut de la réaction ne paraît pas contenir de cétènimine Ph (Me) $C{=}C{=}N{-}SiMe_3$ [absence de bande ν (C=C=N) en infrarouge] qui n'apparaît qu'après distillation, en faible quantité, dans la fraction correspondant au nitrile α-silicié : Rdt 71 %; $E_{0,5}$ 106°; n_D^{20} 1,5131; ν (C=C=N) : 2 023 cm^{-1}; ν (CN) : 2 215 cm^{-1}; δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : 0,03.10^{-6}. Cette fraction contient environ 5 % de Ph (Me) $C{=}C{=}N{-}SiMe_3$ [méthanolyse suivie de dosage RMN de PhCH (Me) CN formé]. Ph (Me) C $(SiMe_3)$ CN a été isolé (par cristallisation dans le pentane) : Rdt 60 %; F 9°; ν (CN) : 2 214 cm^{-1}; δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : 0,03.10^{-6} (singulet); δ ($C{-}C\underline{H}_3$) : 1,65.10^{-6} (singulet).

Ph (Et) C $(SiMe_3)$ CN. — Rdt 94 %; $É_1$ 98°; F 85°; ν (CN) : 2 214 cm^{-1}; δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : 0,07.10^{-6}; δ ($CH_2{-}C\underline{H}_3$) : 0,97.10^{-6} (triplet); δ ($C\underline{H}_2$) : 2,1.10^{-6} (quadruplet).

Ph (*n* Bu) C $(SiMe_3)$ CN. — Rdt 90 %; $É_{1,5}$ 123°; F 66°; ν (CN) : 2216 cm^{-1}; δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : 0,13.10^{-6} (singulet).

$PhCH_2C$ $(NHSiMe_3)$=C (Ph) CN (VI)
+ $PhCH_2C$ [N $(SiMe_3)_2$]=C (Ph) CN (VII). — Après élimination du solvant, obtention d'un produit brut, F 104° [proportions relatives (dosage RMN) (VI)/(VII) = 2] dont la méthanolyse permet d'isoler (VII), le dérivé (VI) conduisant au dimère non silicié.

$PhCH_2C$ $(NHSiMe_3)$=C (Ph) CN (VI). — Données spectrales déterminées à partir du mélange : ν (CN) : 2 200 cm^{-1}; ν (NH) : 3 345 cm^{-1}; δ ($C\underline{H}_2$) : 3,98.10^{-6} (singulet); δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : — 0,03.10^{-6} (singulet).

$PhCH_2C$ [N $(SiMe_3)]_2$=C (Ph) CN (VII). — F 152° (solvant pentane); ν (CN) : 2 207 cm^{-1}; δ ($C\underline{H}_2$) : 3,88.10^{-6} (singulet); δ (Si $(C\underline{H}_3)_3$) : — 0,12.10^{-6} (singulet).

2. *Silylation par* $Ph_2C{=}C{=}N{-}SiR'_3$. — Mélange des réactifs en quantités équimoléculaires, à température ambiante, en atmosphère d'argon; la durée des réactions va de 30 mn (R' = Me, ρ = Ph, C_6H_{11}, Et_3SiO) à 3 jours (R' = Et, ρ = Me_3SiO), puis filtration de Ph_2CHCN suivie de distillation quand ρ = Ph, Me, C_6H_{11}, soit distillation directe sous bon vide quand ρ = Me_3SiO, Et_3SiO.

PhNHSiMe$_3$; Rdt 80 %. — MeNHSiEt$_3$; Rdt 82 %. — C_6H_{11}NHSiMe$_3$; Rdt 94 %. — Et$_3$ SiONHSiMe$_3$; Rdt 72 % (8). — Me$_3$SiONHSiEt$_3$; Rdt 90 % (8).

3. *Addition de* HSiEt$_3$ *à* Ph$_2$C=C=N—SiMe$_3$. — 0,1 mole de chacun de ces réactifs et le catalyseur au nickel [préparé (9) par réduction de 1 g de NiCl$_2$ par 7 g de HSiEt$_3$] sont chauffés à reflux 72 h; en présence de faibles quantités de PtCl$_4$ comme catalyseur 8 h suffisent.

Ph$_2$C=CH—N (SiMe$_3$) (SiEt$_3$). — Rdt 75-80 %; $\acute{E}_{0,6}$ 173°; n_D^{20} 1,5583; d_4^{20} 0,985; ν (C=C) : 1600 cm^{-1} (film); δ (C=C—$\underline{H}$) : 6,35.10^{-6} (singulet); δ (Si (C$\underline{H}_3$)$_3$) : — 0,01.10^{-6} (singulet).

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) M. Prober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 II, 1956, p. 2274.
(2) C. R. Krüger et E. G. Rochow, *Angew. Chem.*, 75, n°s 16-17, 1963, p. 793.
(3) C. R. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 125.
(4) J. Hundeck et Kl. Volkamer, *International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Prague, 1965, p. 320.
(5) R. West et G. A. Gornowicz, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 385.
(6) G. A. Gornowicz et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, n° 7, 1971, p. 1714.
(7) J. P. Llonch et É. Frainnet, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 70.
(8) J. P. Llonch, Mme F. Duboudin, G. Vinçon, Mlle F. Dabescat et É. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 52, 1973, C_{24}-C_{26}.
(9) É. Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et W. Bolchert, Brevet Fr. Dépôt n° 960-071, 13 janvier 1964; Fr. 1.391.833 (cl. c. 07 *f*), 12 mars 1965; *C. A.*, 62, 1965, 16.297 *f*; Fr. Addn. n° 87.502, 26 août 1966.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 35,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du n-butyllithium sur quelques dialkyl et bis-diméthylamido phosphates de benzyle substitué. Réarrangement phosphate-phosphonate.* Note (*) de MM. Georges Sturtz et Bernard Corbel, présentée par M. Henri Normant.

L'action du *n*-BuLi sur des dialkyl et bis-diméthylamido phosphates de benzyle conduit, suivant les conditions opératoires, à la formation d'α-hydroxyphosphonates et éventuellement aux composés carbonylés provenant de leur hydrolyse en milieu basique. Ces résultats peuvent s'interpréter par une transposition carbanion phosphate-anion phosphonate.

L'étude de la réactivité chimique des phosphates peut, semble-t-il, servir dans certains cas, d'approche à la compréhension des réactions biologiques dans lesquelles ces composés interviennent.

L'action de réactifs nucléophiles sur ces esters de l'acide phosphorique peut donner lieu à deux types de réactions différentes :

— soit la phosphorylation de l'agent nucléophile selon (*a*) :

$$X^- + (RO)_3P{=}O \rightarrow RO^- + (RO)_2P(=O)-X \qquad (a)$$

— soit l'alkylation de cet agent nucléophile selon (*b*) :

$$X^- + (RO)_3P{=}O \rightarrow RX + (RO)_2P(=O)-O^- \qquad (b)$$

Ces deux réactions sont possibles dans le cas des organométalliques [1]. Cependant, opposés au *n*-butyllithium, les dialkyl et bis-diméthylamido phosphates de benzyle donnent lieu à une substitution électrophile sur les protons benzyliques [2] :

$$\underset{\mathbf{1}}{A_2P(=O)-OCH_2-C_6H_4X} \xrightarrow[-70^\circ C\ THF]{n\text{-}C_4H_9Li} \underset{\mathbf{2}}{A_2P(=O)-O\bar{C}H(Li^+)-C_6H_4X} + n\text{-}C_4H_{10}$$

$A = CH_3O—,\ C_2H_5O—,\ (CH_3)_2N—$

Le carbanion phosphate **2** ne peut être piégé et par hydrolyse à basse température on isole les α-hydroxyphosphonates **3** ou phosphonamides **3'** caractérisés par spectroscopie infrarouge, RMN et identifiés, dans le cas des

$$\underset{\mathbf{3}}{(RO)_2P(=O)-CH(OH)-C_6H_4X} \qquad \underset{\mathbf{3'}}{[(CH_3)_2N]_2P(=O)-CH(OH)-C_6H_4X}$$

hydroxyphosphonates, aux échantillons purs préparés selon E. K. Fields [3].

TABLEAU I

$A_2P(O)-CH(OH)-C_6H_4-X$	Formule brute	Rdt %	F °C
$(C_2H_5O)_2P(O)-CH(OH)-C_6H_4-OCH_3$ (para)	$C_{12}H_{19}O_5P$	80	126
$(C_2H_5O)_2P(O)-CH(OH)-C_6H_4-OCH_3$ (méta)	id.	70	Fond bas.
$[(CH_3)_2N]_2P(O)-CH(OH)-C_6H_5$	$C_{11}H_{19}N_2O_2P$	90	100
$[(CH_3)_2N]_2P(O)-CH(OH)-C_6H_4-CH_3$	$C_{12}H_{21}N_2O_2P$	95	122

Dans le tableau I sont données les caractéristiques de quelques produits originaux obtenus.

C'est à notre connaissance la première transposition basocatalysée phosphate-phosphonate décrite. La réaction inverse a fait l'objet de nombreux travaux [4].

Le traitement du milieu réactionnel par le chlorure d'acétyle nous permet d'obtenir avec de bons rendements les esters correspondants. Les caractéristiques de quelques produits originaux obtenus sont données dans le tableau II.

L'approche du mécanisme de cette nouvelle réaction est délicate. On peut faire un rapprochement avec la transposition de Wittig [5] mais un mécanisme intramoléculaire purement ionique n'est pas à rejeter quand on connaît la réactivité du phosphoryle vis-à-vis des attaques nucléophiles.

$$A_2P(O)-O-\overset{\ominus}{C}H-C_6H_4-X \longrightarrow A_2P(O)-CH(O^{\ominus})-C_6H_4-X$$

En utilisant une quantité double de *n*-butyllithium on isole, après réaction sur un benzylphosphate, la benzoïne.

$$A_2P(O)-OCH_2-C_6H_5 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ 2\,n\mathrm{BuLi}} C_6H_5-CH(OH)-C(O)-C_6H_5$$

Ce résultat peut s'interpréter en envisageant la formation d'un oxanion carbanion **4**. Ce bianion a été invoqué récemment dans l'étude de l'isomé-

TABLEAU II

$A_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_4—X	Formule brute	Rdt %	Eb (°C/mmHg)	n_D^t
$(CH_3O)_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_5	$C_{11}H_{15}O_5P$	70	$138_{0,05}$	$1,4893^{21}$
$(C_2H_5O)_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_4—Cl	$C_{13}H_{18}ClO_5P$	75	$162_{0,05}$	$1,5060^{19}$
$(CH_3O)_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_4—Br	$C_{11}H_{14}BrO_5P$	70	$150_{0,01}$	$1,5160^{19}$
$(CH_3O)_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_4—CH_3	$C_{12}H_{17}O_5P$	72	$142_{0,01}$	$1,5022^{22}$
$[(CH_3)_2N]_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_5	$C_{13}N_{21}N_2O_3P$	90	F=70°C	
$[(CH_3)_2N]_2P(O)$—CH($OCOCH_3$)—C_6H_4—CH_3	$C_{14}H_{23}N_2O_3P$	90	F=80°C	

risation d'allyl-phényl-ester en propiophénone ([6]). Dès lors, le schéma I résume les différentes étapes de la formation de la benzoïne :

$A_2P(O)$—OCH_2—C_6H_5 $\xrightarrow{n\text{-BuLi}}$ $A_2P(O)$—CH($O^{\ominus}$)—C_6H_5 ⇌ $A_2P^{\ominus}(O)$ + C_6H_5—CHO

$A_2P(O)$—CH($O^{\ominus}$)—C_6H_5 $\xrightarrow{n\text{-BuLi}}$ $A_2P(O)$—$C^{\ominus}$($O^{\ominus}$)—C_6H_5 (**4**) → $A_2P(O)$—C(C_6H_5)($O^{\ominus}$)—CH(C_6H_5)($O^{\ominus}$) $\xrightarrow{H_2O}$ C_6H_5—CO—CH(OH)—C_6H_5

Schéma

L'alcoylation de l'oxanion-carbanion **4** suivie d'une hydrolyse basique fournit l'acétophénone suivant le schéma II, lorsque A = —N $(CH_3)_2$.

$$2\ n\text{-}C_4H_9Li + [(CH_3)_2N]_2P(O)CH_2\text{-}C_6H_5 \longrightarrow [(CH_3)_2N]_2P(O)\text{-}\overset{\ominus}{C}(O^{\ominus})\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{ICH_3}$$

$$[(CH_3)_2N]_2P(O)\text{-}C(CH_3)(O^{\ominus})\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5\text{-}C(O)\text{—}CH_3$$

Schéma II

Nos recherches sont poursuivies dans le but d'apporter des éléments nouveaux à l'étude du mécanisme réactionnel et de définir l'impact possible de cette nouvelle transposition en synthèse organique.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) H. Gilman et B. J. Gaj, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6326; K. D. Berlin et M. E. Peterson, *J. org. Chem.*, 32, 1967, p. 125; R. C. Haley, J. A. Miller et H. C. S. Wood, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 264.

(2) G. Sturtz, *Chimie organique du phosphore*, Ed. C. N. R. S. n° 182, 1970, p. 217.

(3) E. K. Fields, U. S. n° 2.579.810, 1951; *Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 6140 *h*.

(4) N. I. Kabachnik, P. A. Rossiiskaya et E. S. Shepeleva, *Bull. Acad. Se. U. S. S. R.*, Classe. Sc. chim., 1947, p. 163; *Chem. Abstr.*, 42, p. 4132; L. A. R. Hall, C. W. Stephens et J. J. Drysdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1768; A. F. Janzen et T. G. Smyrl, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 1205; A. N. Pudovik, *Chimie organique du phosphore*, Ed. C. N. R. S. n° 182, 1970, p. 145 et réf. citées.

(5) G. Wittig, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 10; V. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, Internat. Ed., 9, 1970, p. 763.

(6) D. R. Dimmel et S. B. Gharpure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3991.

Laboratoire de Chimie hétéro-organique,
U. E. R. Sciences,
6, *avenue Victor Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-SEIZIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 276

JANVIER-JUIN 1973

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

— Mise en évidence et structure d'un dihydrate de fluorure de zinc; par Mmes *Martine Nierlich, Pierrette Charpin* et *Paulette Herpin* 1

— Quelques observations sur la formation et la structure du chromite de lanthane, $LaCrO_3$. La phase à température ambiante; par M. *Nobuzo Terao* 5

— Id. La phase à haute température; par M. *Nobuzo Terao* 125

— Cinétique d'oxydation du ferrocène en phase homogène (Mélanges d'eau et de méthanol); par MM. *Claude Le Feuvre* et *René Gaboriaud* 9

— Étude par radiocristallographie et spectroscopie infrarouge du système constitué par le molybdate de sodium et le molybdate de chrome; par M. *Jean Bernard* et Mme *Françoise Nguyen Minh Hoang* 13

— Tentative d'interprétation des mouvements spontanés apparaissant à l'interface entre certaines phases liquides hors d'équilibre; par M. *Jean Guastalla* 17

— Étude par spectrométrie Mössbauer de la distribution des interstitiels dans le nitrure de fer hexagonal au voisinage de la composition Fe_4N; par M. *Jacques Foct* 21

— Influence des chocs moléculaires sur la diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène gazeux perturbé par de l'azote; par MM. *Michel Perrot* et *Jean Lascombe* 25

— Sur l'emploi des coefficients d'accommodation thermique d'un gaz rare pour suivre l'adsorption d'un gaz actif sur un métal : cas de l'azote et de l'oxygène sur le tungstène; par MM. *Jean Lepage* et *Daniel Paulmier* 117

— Mouvements moléculaires et cinétique de polymérisation du méthacrylate de méthyle adsorbé sur zéolithe; par MM. *Henri Le Bail, Thomas Zemb* et *Claude Chachaty* 121

— Étude par analyse enthalpimétrique des transformations de phases superficielles de paraffines normales déposées sur des supports de chromatographie à base de silice; par MM. *Charles Daneyrolle, Joseph Serpinet, Michel Troccaz* et *Charles Eyraud* 129

— Compétition, quant à l'occupation électronique des orbitales $3d$ d'un atome de phosphore, entre les liaisons $(P \rightarrow O)$ et $(P—N)$ des édifices $OP(NR_2)_{(3-x)}X_x$; par Mme *Marie-Claire Labarre* et M. *Yves Coustures* 133

— Orientation de colorants dans un cristal liquide nématique; par Mmes *Ambjörg Hochapfel, Danielle Lecoin* et M. *Roger Viovy* 221

— Interactions moléculaires et spectroscopie électronique. Effets de solvant sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des diazines; par MM. *Guy Launay* et *Bruno Wojtkowiak* 225

— Étude structurale de la variété M-Th (HCOO), 2/3 H_2O du tétraformiate de thorium par diffraction des rayons X; par MM. *Bernard Mentzen* et *Michel Prost* 229

— Contribution à l'étude du caractère basique des éthers-oxydes. Associations iode-éthers en solution; par MM. *José-Luis Abboud* et *Louis Bellon* 233

— Fluxmétrie thermique : Influence du puits de chaleur sur la réponse du détecteur; par Mme *Claude Patin* et M. *Henri Patin* 311

Pages

— Spectre RMN de la 2.5-diméthylpyrazine partiellement orientée dans un solvant nématique; par M. *Daniel Canet*.......... 315
— Étude, par spectroscopie infrarouge, de la chelation de diastéréoisomères d'acétal-alcools; par Mme *Françoise Lafuma*, MM. *Roland Audebert* et *Claude Quivoron*........ 319
— Étude par résonance magnétique nucléaire de l'interaction entre les dibenzacridines et le benzène; par MM. *Bernard Clin* et *Bernard Lemanceau*..................... 323
— Complexes de Meisenheimer : Analogies entre le mécanisme de formation des complexes résultant de l'interaction des ions CH_3O^- avec les dinitro-4.6 anisoles X-2 substitués et les dinitro-3.5 benzènes X-1 substitués; par MM. *François Millot* et *François Terrier*. 327
— Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques acétal-alcools dérivés du tétrahydropyranne, en présence de tri-(dipivalométhanato) d'europium; par Mme *Françoise Lafuma* et M. *Claude Quivoron*.. 359
— Calorimétrie des complexes en solution; par Mlle *Marguerite Barres*, MM. *Jean-Pierre Redoute*, *Robert Romanetti*, *Henri Tachoire* et *Claude Zahra*....................... 363
— Détermination de la vitesse du son dans les chromate, molybdate et tungstate de sodium liquides; par MM. *Lucien Denielou*, *Jean-Pierre Petitet* et *Christophe Tequi*..... 449
— Analogie de comportement de la surface de l'eau et de la surface des gels de silice du point de vue de l'adsorption; par MM. *Louis Robert*, *Zoubir Kessaissia* et Mlle *Ghezalla Tabak*......................... 451
— Le système binaire eau-thiazole; par MM. *Jean-Claude Rosso*, *Jacques Kaloustian* et Mme *Luce Carbonnel*........................ 455
— Sur la mesure des coefficients de Soret par la méthode thermogravitationnelle. Conséquences sur l'étude de la sélectivité des cristallisations naturelles; par M. *Jacques Schott*.................................. 459
— Radicaux libres formés par addition d'atome d'hydrogène sur les vinylpyridines et leurs polymères; par MM. *Claude Chachaty*, *Alain Lablache-Combier*, *Jean-Claude Ronfard-Haret* et *Claude Loucheux*................ 535
— Réduction électrochimique et par les sels chromeux des acides picolylaminodiacétiques; par MM. *Pierre Souchay* et *Pierre Gouzerh*................................ 539
— Nouvelles transformations polymorphiques et diagramme de phase sous pression du disilicate de thulium $Tm_2Si_2O_7$; par Mmes *Geneviève Bocquillon*, *Christiane Loriers-Susse*, MM. *Michel Dellalian* et *Jean Loriers*........... 543
— Technique du moussage, étendue au système liquide-liquide (phase aqueuse-phase huile); par M. *Jean-François Coste*......... 615
— A propos d'une nouvelle variété d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates cubiques : le système binaire eau-pyrrolidine; par Mme *Luce Carbonnel*, M. *Jean-Claude Rosso* et Mme *Claude Caranoni*...... 619
— Étude par spectrométrie infrarouge des produits de chimisorption du toluène sur l'alumine; par MM. *Michel Deflin*, *Gérard Cornier*, *Michel Baverez* et *Jack Bastick*....... 623

Pages

— A propos du concept de germination et croissance des germes dans le cas de réactions de décomposition endothermiques du type solide 1 → solide 2 + gaz; par M. *Jean-Claude Niepce* et Mme *Ginette Watelle-Marion*..... 627
— Spectre de résonance magnétique nucléaire en phase nématique et structure du paraxylène; par M. *Daniel Canet*............... 807
— Étude vibrationnelle des diphényl-2.4 pentanes méso et racémique dans la région 400-30 cm^{-1}; par MM. *Bruno Jasse* et *Lucien Monnerie*............................ 811
— Écoulements comparés de l'hélium et de l'oxygène à travers le chromite de magnésium; par Mmes *Danielle Ciosmak-Galland* et *Denise Delafosse*............................ 815
— Relaxation diélectrique et spectres en infrarouge lointain du méthylal en phase liquide; par MM. *José Goulon*, *Jean-Louis Rivail*, *John Fleming*, *John Chamberlain* et *George Chantry*......................... 907
— Étude de la réduction de l'ion 12-tungstogermanate α; par Mlle *Michèle Leyrie* et M. *Gilbert Hervé*......................... 911
— Étude de la décomposition du malodinitrile en solution aqueuse alcaline; par Mme *Suzanne Bloch*, MM. *François Raulin*, *Gérard Toupance* et *René Buvet*................ 915
— Ionisation positive du mono et du dichlorure de soufre par impact électronique; par MM. *Jean-Claude Blais* et *Maurice Cottin*... 919
— Nouvelle méthode de détermination de la composition chimique d'un corps solide quelconque, en surface ou en profondeur. Application à l'analyse de la couche adsorbée; par MM. *F.-Marcel Devienne* et *Jean-Claude Roustan*............................ 923
— Détermination des coefficients de distorsion centrifuge de l'acrylonitrile; par MM. *Jean Demaison*, *Alain Bouchy*, *Georges Roussy* et *Jean Barriol*......................... 967
— Adsorption de SO_2 entre 10^{-5} et 760 Torr sur divers adsorbants microporeux; par Mme *Dominique Debrun*, Mlle *Michèle François*, MM. *Yves Grillet* et *Henri Guérin*.......... 971
— Étude optique de l'effet d'une couche adsorbée sur la structure superficielle de l'eau; par Mme *Annick Lizé* et M. *Louis Ténèbre*.. 975
— Effet de susbstituant sur les vibrateurs ν(OH) et ν(CO) des acides phénylacétiques et ν(COO^-) des phénylacétates de potassium; par MM. *Michel Berthelot* et *Christian Laurence*. 979
— Couches monomoléculaires obtenues par étalement ou par compression; par Mmes *Yolande Hendrikx* et *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga*.............................. 1065
— Énergies conformationnelles des modèles polyphénylèneoxydes; par Mme *Françoise Lauprêtre* et M. *Lucien Monnerie*.......... 1069
— Sur les conformations d'oxamides, thiooxamides, dithiooxamides et de thiooxamates d'éthyle; par Mme *Josette Chavigny de Lachevrotière*, MM. *Jan Sandström* et *Henri Lumbroso*............................ 1143
— Molybdates de fer d'activité et de sélectivité supérieures pour l'oxydation du méthanol en formol; par MM. *Philippe Courty*, *Hubert Ajot* et *Bernard Delmon*................. 1147
— Propriétés magnétiques des systèmes chelate de bis-éphédrine Cu^{II} composés halogénés,

Pages

utilisés comme amorceurs des polymérisations radicalaires; par MM. *Alain Michel, Michel Ceysson, Roger Spitz, Jean Vialle* et *Alain Guyot* 1151

— Résonance paramagnétique électronique des ions 11-molybdo (et tungsto)-1 ferri^{III}-1 silicates; par MM. *Paul Rigny, Léonardo Pinsky* et *Jean-Marc Weulersse* 1223

— Étude de l'influence de l'orientation cristalline du métal et de la pression partielle de gaz sulfurant sur la formation de germes de sulfure de fer, par M. *Bernard Blaise*, Mlle *Annick Genty* et M. *Jean Bardolle* 1227

— Étude par résonance magnétique protonique des mouvements de réorientation moléculaire dans des cristaux de deux borazines hexasubstitués; par M. *Jean Gallier*, Mlle *Marie-Annick Chassonneau* et M. *Jean Meinnel* 1231

— Les tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$: Étude magnétique et magnétooptique; par M. *Robert Choukroun* et Mme *Danièle Gervais* 1235

— Potentiel redox du système sulfite-dithionate; par Mmes *Anne de Cugnac-Pailliotet, Marie-Claude Gadet* et M. *Jacques Pouradier* ... 1331

— Évidence par diffraction électronique d'une mise en ordre des défauts de non-stœchiométrie dans le protoxyde de fer trempé; par MM. *Christian Le Corre, François Jeannot, Jean-Paul Morniroli* et *Jean-Marie Genin* .. 1335

— Détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans un système ternaire par chromatographie gaz-liquide; par MM. *Claude Éon, Claude Pommier* et *Georges Güiochon* 1337

— Sur les configurations des hydroxy-4 et mercapto-4 pyrimidines et de leurs dérivés; par Mme *Marie-Thérèse Mussetta*, MM. *Mohamed Selim* et *Nguyen Quang Trinh* 1341

— Influence du solvant sur le spectre RMN des têtes polaires de phospholipides; par Mlle *Hélène Richard* et M. *Claude Lussan* 1345

— A propos d'une nouvelle famille d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathartes cubiques : le système eau-pyrroline; par M. *Jean-Claude Rosso* et Mme *Luce Carbonnel* 1389

— Expériences sur la transition déflagration-détonation dans les explosifs condensés; par M. *Jacques Calzia* 1397

— Étude de la surface active d'une zéolithe 13 X par R. P. E. et absorption diélectrique; par MM. *Pierre Tabourier* et *Christian Druon*. 1425

— Analyse cryométrique du mécanisme de la syncristallisation en milieu sel fondu; par M. *Georges Petit* et Mlle *Christiane Bourlange* 1485

— Estimation des énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines des métaux de transition; par M. *My Le Van* 1489

— Étude de la solvatation ionique dans les mélanges eau-acétonitrile; par Mme *Colette Moreau* et M. *Gérard Douheret* 1493

— Équation d'état de mélanges binaires de particules rigides, de symétrie sphérique en phase fluide. L'équation d'état; par M. *Léo Degrève* 1537

— Id. Coefficient de compressibilité pour les rapports de rayons 1,1, 5/3 et 3; par M. *Léo Degrève* 1575

— Tension superficielle de l'alliage liquide Ag-Cu par la méthode de la goutte posée; par MM. *Alain Bricard, Nicolas Eustathopoulos, Jean-Charles Joud* et *Pierre Desré* 1613

— Étude par spectroscopie infrarouge et par calorimétrie des interactions entre les groupements C—H de molécules aromatiques et quelques accepteurs de protons; par MM. *Henri Le Nours, Patrick Dorval* et *Pierre Saumagne* 1703

— Effet sur l'énergie d'adhésion, de la structure d'un support solide et de l'orientation à son interface d'un cristal liquide nématique; par M. *Jacques Émile Proust* et Mme *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga* 1731

— Détermination de la constante de formation du complexe chrome III tris L-α-alanine par dichroïsme circulaire; par MM. *Pierre Vietes* et *Alain Bonniol* 1769

PHYSICOCHIMIE. — Mesure des coefficients d'autodiffusion $D_{Sb^*}^{SbIn}$ et $D_{In^*}^{SbIn}$ dans l'alliage liquide SbIn. Étude de leurs variations avec la concentration; par Mme *Marta Rosen de Kurlat*, MM. *Claude Potard, Pierre Hicter* et *Pierre Desré* 487

— Essai de détermination par absorption infrarouge, vers 3 000 cm^{-1} (NH_2 et NH), des divers types d'autoassociation des bases puriques; par MM. *Jean-Pierre Le Rolland* et *René Freymann* 827

— Position et intensité des bandes infrarouges $\nu(C=O)$ et $\nu(C=S)$ de cétones et de thiocétones en série cyclopropanique; par MM. *Claude G. Andrieu, Daniel Paquer* et *Yves Mollier* 927

Cinétique chimique

— Cinétique chimique en milieu turbulent; par MM. *Marcel Barrere* et *Roland Borghi*. 137

— Étude cinétique de la sulfuration du vanadium sous pression de sulfure d'hydrogène ou de vapeur de soufre; par MM. *Jean-Marc Benoit* et *Jean-Claude Colson* 367

— Détection du radical ClO par spectrométrie de masse et étude de sa réactivité; par MM. *Gilles Poulet, Georges Le Bras* et *Jean Combourieu* 463

— Sur la ramification des chaînes dans l'oxydation de « haute pression » de l'hydrogène. Étude par résonance paramagnétique électronique des centres actifs radicalaires à l'origine du peroxyde d'hydrogène et du processus de ramification; par MM. *Akissi Agkpo* et *Louis-René Sochet* 631

— Modification des limites de flammes froides par addition d'inerte; par MM. *Roger Vandamme* et *Roger I. Ben-Aïm* 1239

— Observation d'états transitoires de l'activité catalytique du nickel dans l'hydrogénation de l'éthylène; par M. *Pierre Pareja*, Mme *Annie Amariglio* et M. *Henri Amariglio* 1429

— La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* vers 500°C; par MM. *Yvon Gousty, René Martin* et *Michel Niclause* 1501

— Influence déterminante de traces d'oxygène sur l'activité catalytique du nickel et son maximum avec la température dans l'hydro-

Pages

génation de l'éthylène; par M. *Pierre Pareja*, Mme *Annie Amariglio* et M. *Henri Amariglio*. 1505

— Évolution du système ternaire pentane-oxygène-dioxyde d'azote en phase gazeuse : compétition entre deux mécanismes réactionnels; par M. *Patrice Schmitz*, Mme *Monique Gros* et M. *Roger I. Ben-Aïm*............. 1541

CATALYSE. — Caractérisation d'un complexe superficiel de cobalt et molybdène sur support d'alumine; par MM. *Jean Grimblot*, *Jean Pommery* et *Jean-Pierre Beaufils*........... 331

— Oxydation du toluène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène; par MM. *Jean-Eugène Germain* et *Robert Laugier*.............................. 1349

— Étude de l'adsorption de l'hydrogène sur du fer divisé par mesure de l'aimantation à saturation; par MM. *Jacques Déportes*, *Jean-Paul Rebouillat*, *Roger Dutartre*, *Jean-Alain Dalmon* et *Guy Antonin Martin*........... 1393

— Étude du dépôt des métaux des groupes 7 *a*, 8, 1 *b* et 2 *b* sur alumine, silice ou silice-alumine; par MM. *Jean-Pierre Brunelle* et *André Sugier*.......................... 1545

Thermochimie

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — Utilisation des courbes d'enthalpie d'excès des mélanges de liquides peu miscibles à des fins analytiques; par Mme *Maria Wóycicka*, MM. *Dominique Richon* et *André Viallard*................ 983

Électrochimie

— Sur la modification des surfaces des électrodes de graphite au cours des effets d'électrode dans la cryolithe fondue; par M. *Pierre Mergault* et Mme *Christiane Brunet-Lefort*... 29

— Étude des courbes capacité différentielle-potentiel d'électrodes d'or monocristalines au contact de solutions aqueuses d'iodure de potassium; par Mlles *Antoinette Hamelin* et *Pascale Dechy*.......................... 33

— Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels sur électrodes d'or monocristallines d'orientation { 110 } et { 100 } au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique; par Mlle *Micheline Sotto*.................................. 141

— Impédance du système à états stationnaires multiples : activation-passivation du fer en milieu acide; par MM. *Israël Epelboin*, *Claude Gabrielli*, *Michel Keddam* et *Hisasi Takenouti*. 145

— Étude de l'oxygène adsorbé sur une électrode de platine : cas où l'oxygène résulte de l'action d'un ion fortement oxydant sur l'eau; par MM. *Daniel Deroo* et *Jacques Guitton*...... 237

— Sur les propriétés de l'oxyfluorure de lanthane comme électrolyte solide; par MM. *Albert Pelloux*, *Pierre Fabry* et *Charles Déportes*...... 241

— Nouvel électrolyte pour les piles type Leclanché; par MM. *Jean-Yves Machat* et *Jean-Claude Sohm*...................... 375

— Détermination de la charge à une interface mercure-solution; par MM. *Edgar Verdier*, *Jean Piro* et *Elias Bou Karam*........... 467

— Contribution à l'étude d'une électrode de comparaison utilisable dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Détermination du potentiel redox du fluor et de l'hydrogène; par MM. *Jacques Mougin* et *Jean Royon*.. 819

— Sur l'étude de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux; par Mme *Wafaa Assassa*, MM. *Luc Beaunier*, *André Desestret*, *Michel Froment* et *Pierre Guiraldenq*............................ 823

— Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le méthanol en présence de donneurs de protons; par MM. *Jacky Paris* et *Pierre Belin*.......... 987

— Extension de cycle en série pyrrolique : oxydation électrochimique de deux tétraaryl-2.3.4.5 pyrroles dans le nitrométhane; par MM. *Michel Libert* et *Claude Caullet*....... 1073

— Étude des transferts électroniques d'une couche mince en contact avec un électrolyte solide; par MM. *Jean Hladik* et *Julien Jaume*. 1243

— Étude électrochimique de silicates alcalins liquides. Application au calcul des chaleurs de fusion des composés définis; par MM. *Eni Azandegbe*, *Ibrahim Ansara* et *Jean-Louis Souquet*.................................. 1247

— Étude comparative des propriétés de catalyse électrochimique d'un bronze de tungstène au cobalt $Co_{0,01}WO_3$ et d'un trioxyde de tungstène $WO_{2,99}$; par Mlle *Anne-Marie Alquié*, MM. *Antonio Aldaz*, *Gilles Crépy* et *Claude Lamy*.............. 1361

— Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le diméthylformamide (DMF) en présence de donneurs de protons; par MM. *Bernard Carre* et *Pierre Belin*.................................. 1365

— Sur le comportement polarographique du peroxyde d'hydrogène en présence de certains cations; M. *Bernard Bregeon*.............. 1433

— Variations expérimentales en fonction du pH du potentiel de repos de l'électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses alcalines; par M. *Georges-Gabriel Perrault*...... 1437

— Effet de nivellement des potentiels d'oxydo-réduction des couples I_2/I_3^- et I_3^-/I^- en milieu anhydride sulfureux liquide; par MM. *Paul Castellonèse*, *Guy Launay* et *Pierre-Camille Lacaze*.................................. 1735

— Recherche des conditions optimales de prévision des tensions interfaciales. Analyse des phénomènes de diffusion; par M. *Gérard Douheret*.............................. 1739

MAGNÉTOCHIMIE. — Évolution comparée de l'anisotropie magnétique et de la magnétorésistance d'une famille de pyrocarbones en cours de graphitisation; par MM. *Patrick de Kepper*, *Pierre Delhaes* et *Henry Gasparoux*.... 1369

Photochimie

— Photo-oxydation de l'histidine et de la tyrosine en présence de tryptophane : intervention de l'oxygène singulet; par MM. *Paul Walrant*, *René Santus* et *Marc Bazin*......... 149

Spectrochimie

— Rendements quantiques de luminescence de l'aniline en solution; par MM. *Gérard Perichet* et *Bernard Pouyet*................... 37

Pages

— Résonance de Fermi et forces intermoléculaires dans l'absorption ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6; par Mmes *Maryvonne Mailloux*, *Jacqueline Weinman* et M. *Serge Weinman*... 379
— Sur le mécanisme de la réaction de l'azote activé sur l'acide azothydrique; par Mlle *Odile Dessaux*, Mme *Ghyslaine Picavet-Bernard* et M. *Pierre Goudmand*........... 635
— Réaction de l'hydrogène atomique H (^2S) sur le tétrachlorure de tellure. Observations spectroscopiques; par MM. *Jean-Pierre Marteel*, *Bernard Vidal* et *Pierre Goudmand*......... 731

Spectroscopie moléculaire. — Analyse rotationnelle de la bande (0, 2) de la transition C $^2\Pi$—X^2 Π du radical P_2^+; par MM. *Jean Brion*, *Jacques Malicet* et *Henri Guenebaut*.. 471
— Analyse d'un nouveau système électronique du radical P_2^+; par MM. *Jean Brion*, *Jacques Malicet* et *Henri Guenebaut*............... 551
— Spectres de vibration des iodures de Co(III) triéthylènediamine *d* et *dl* cristallisés; par Mme *Jacqueline Gouteron-Vaissermann*...... 555
— Autoassociation des bases *pyrimidiques* et vibrations de valence des liaisons NH_2 et NH; par MM. *Jean-Pierre Le Rolland* et *René Freymann*........................ 727
— Complexation entre bases complémentaires *pyrimidiques* et *puriques* : Confrontation des données de l'absorption infrarouge et de la diffraction X; par MM. *Jean-Pierre Le Rolland* et *René Freymann*............ 931
— Analyse de quatre bandes d'une nouvelle transition $^1\Pi$ — $^1\Pi$ du radical P_2; par MM. *Jacques Malicet*, *Jean Brion* et *Henri Guenebaut*.................................. 991

Radiochimie. — Site d'attaque du radical hydroxyle sur le cycle pyrimidique. Peroxydes de thymine et de thymidine; par MM. *Jean Cadet* et *Robert Téoule*.................... 1743

Chromatographie

— Théorie de la rétention dans le cas d'une chromatographie réalisée avec une colonne dont la concentration du solvant varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale; par MM. *Robert Granger* et *Jean-Maurice Vergnaud*................. 475
— Chromatographie en phase gazeuse. Nouvelle méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur (Backflushing) et un gradient longitudinal positif de température dont la vitesse de croissance est constante; par MM. *Michel Fatscher* et *Jean-Maurice Vergnaud*.. 1617

Métallographie

— Pénétration utile dans un acier inoxydable austénitique, d'électrons accélérés sous une tension très élevée (1500-2 500 kV); par MM. *Pierre Coulomb*, *François Reynaud* et *Armand Lasserre*........................ 41
— Sur les possibilités de purification du cérium par fusion de zone; par MM. *Gilles Revel*, *Jean-Louis Pastol*, *Jean-Claude Rouchaud* et *André Michel*..................... 153
— Caractérisation des films de passivation formés à la surface des aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium; par MM. *Manuel da Cunha Belo*, *Gilles Revel* et *Noël Hilleret*.......................... 245
— Influence du manganèse sur la nature des sulfures et sur la fragilité à froid et à chaud d'alliages fer-soufre-manganèse de haute pureté; par MM. *Thadée Wyjadlowski*, *Jean-Yves Boos*, *Pierre Poyet* et *Claude Goux*....... 383
— Analyse de la distribution locale dans un alliage métallique binaire; par MM. *Alain Cartier* et *Jean Barriol*.................. 387
— Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre; par MM. *Jean Le Coze*, *Michel Biscondi* et *Claude Goux*.................................. 479
— Comportement mécanique des solutions solides de symétrie cubique centrée, obtenues par addition limitée de titane au fer; par MM. *Patrick Dubots* et *Georges Cizeron*..... 559
— Variation des constantes élastiques d'alliages cuivre-aluminium en fonction de la teneur en soluté; par MM. *Dominique Fargeot*, *Jean-Claude Glandus*, *Jacques Vergnol*, *Jean-Pierre Villain* et *Philippe Boch*................. 639
— Relation entre la densité de précipitation de la structure atomique des joints de grains : Définition des sites de germination intergranulaires; par MM. *Jean Le Coze*, *Michel Biscondi* et *Jacques Lévy*................. 935
— Évolution des surfaces spécifiques des dépôts chimiques de nickel-phosphore; par MM. *Jean Fléchon* et *Alain Bruson*............ 1155
— Mécanismes structuraux de la déformation plastique dans un alliage à austénite métastable; par MM. *Philippe Viatour*, *Jacques Gouzou* et *Jean-Marie Drapier*............ 1251
— Sur la création et l'élimination des défauts ponctuels dans la zirconium irradié à 24 K; par M. *Pierre Vialaret*, Mme *Francine Moreau*, M. *André Bessis* et Mme *Colette Dimitrov*...... 1255
— Sur les systèmes de glissement d'un alliage fer-aluminium à 40 at. % d'aluminium, ordonné de structure L 2_0; par MM. *Maurice Paliard*, *Jean Rieu* et *Claude Goux*........ 1259
— Étude des transformations en conditions isothermes de l'alliage de titane β_{III}; par MM. *Fernand Vial*, *Bernard Hocheid*, *Claude Beauvais*.................................. 1441
— Fragilisation par l'hydrogène du fer de zone fondue additionné d'une faible quantité d'azote; par MM. *Alain Gourmelon*, *Michel Cornet* et Mme *Simone Talbot-Besnard*...... 1651
— Phénomènes caractérisant l'évolution structurale de l'alliage Fe-20 Ni-9 Co lors de la réversion effectuée à faible vitesse de chauffe; par MM. *Michel Clairet* et *Georges Cizeron*... 1655
— Corrosion intercristalline du titane et de ses alliages. Observations sur joints soudés; par MM. *Bernard de Gelas*, *Roland Tricot* et *René Castro*.......................... 1707
— Action de l'hydrogène sur l'oxydation des aciers dans l'eau et les solutions alcalines à haute température; par MM. *Philippe Berge* et *Pierre Saint-Paul*.................... 1747

Physique du métal. — Sur la dissociation de boucles de Frank hexagonales; par MM. *Marc Condat* et *Michel Fayard*................ 45
— Étude par diffraction des rayons X à haute température de la formation de la phase β de l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl à partir de

Pages

ses constituants; par MM. *Jean-Marie Gras, Dominique Chevereau* et *Bernard Dubois*.... 483
— Contribution à l'étude de l'élasticité sous très faibles contraintes de l'aluminium monocristallin; par MM. *Vladimir Gantchenko, Michel Stasi* et *Pierre Azou*.............. 563
— Phénomènes d'ordonnancement dans l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl. Détermination des températures critiques par diffraction des rayons X à haute température; par MM. *Dominique Chevereau, Jean-Marie Gras* et *Bernard Dubois*. 643
— Boucles de dislocations situées dans les plans (013) dans des alliages cuivre-or à 2 at. % d'or; par MM. *Philippe Le Blanc, Marc Condal* et *Michel Fayard*........... 1621

Thermodynamique métallurgique. — Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution de l'europium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini $EuSn_3$; par M. *Abderrahman Bacha*, Mmes *Catherine Chatillon-Colinet, Annick Percheron*, MM. *Jean-Claude Mathieu* et *Jean-Claude Achard*............................ 995
— Spectrométrie de masse à haute température. Détermination des énergies d'atomisation des molécules gazeuses Cu_2 et AlCu; par MM. *Jean Perakis, Christian Chatillon* et *André Pattoret*......................... 1357
— Id. Propriétés thermodynamiques des alliages liquides Al-Cu; par MM. *Jean Perakis, Christian Chatillon* et *André Pattoret*....... 1513

Métallurgie. — Cinétiques de transformation d'austénites enrichies en carbone et en azote par carbonitruration en phase gazeuse; par MM. *Bernard Mignot* et *André Simon*...... 49
— Influence du silicium sur la stabilité thermique et sur les paramètres cristallins du carbure ε précipité au cours du revenu de la martensite; par MM. *Alfredo Lorenzo* et *André Simon*......................... 157
— Mise en évidence d'un second système de glissement facile dans un élément rhomboédrique pseudo-cubique : le bismuth; par Mlle *Bernadette Legros*, MM. *Guy Alcouffe* et *Lucien Lafourcade*............................ 161
— Structure ordonnée de la solution solide Fe-18 at. Ge; par MM. *Lucien Rimlinger* et *Christian Lecorre*....................... 735
— Conditions imposées aux configurations d'interstitiels dans l'austénite fer-azote par les résultats de spectrométrie Mössbauer; par M. *Jacques Foct*........................ 1159
— Étude de la redistribution du soluté lors de la solidification d'un alliage binaire et de la cristallisation en tant que méthode de purification; par Mme *Monique Lallemand*, MM. *Gérard Lormand* et *Maurice Chevreton*. 1405
— Mécanisme de durcissement par précipitation dans un alliage ferreux martensitique au manganèse contenant du silicium et du titane; par MM. *Joël Marandel* et *Bernard Schmitt*. 1509
— Sur l'étude de la perte de cohérence de fins précipités, observée au microscope électronique, dans un acier austénitique au cuivre après fluage sous charge constante; par MM. *Gilbert Guichon, René Borrelly* et *Émile Pernoux*................................ 1751

Métallurgie physique. — Étude cinétique de la première étape de décomposition de l'austénite d'une bainite Fe-C-Si à 0,9 % C et 3,85 % Si; par MM. *Georges Papadimitriou, Raymond Courrier* et *Jean-Marie Genin*....... 739

Chimie métallurgique. — Étude ellipsométrique de la formation de films minces d'oxyde à la surface de cristaux uniques et de polycristaux de niobium; par MM. *Gérard Dalirard* et *Jean Bardolle*................ 831

Physicochimie métallurgique. — Mesure des coefficients d'autodiffusion $D_{Sb^*}^{SbIn}$ et $D_{In^*}^{SbIn}$ dans les alliages liquides SbIn. Étude de leurs variations avec la température à la composition équiatomique; par Mme *Marta Rosen de Kurlat*, MM. *Claude Potard, Pierre Hicter* et *Pierre Desré*.......................... 567

Physique macromoléculaire

Chimie macromoléculaire. — Étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydrofuranne; par MM. *Joël Audureau, Michel Fontanille* et *Pierre Sigwalt*......................... 53
— Préparation et caractérisation des modèles dimères de la polyphénylvinylcétone isotactique et syndiotactique; par Mme *Liliane Merle-Aubry*, MM. *Yves Merle* et *Éric Sélégny*.............................. 249
— L'utilisation du triallyloxy-1.3.5-triazine dans la préparation de molécules-modèle de polystyrène; par MM. *Marius Hert, Claude Strazielle* et *Jean Herz*.................. 395
— Étude des volumes spécifiques partiels de quelques polystyrènes ramifiés en solution dans le benzène; par Mmes *Françoise Candau* et *Jeanne François*......................... 571
— Copolymérisation des monomères mésomorphes dans la phase nématique en présence d'un champ magnétique; par MM. *Lionel Liebert* et *Leszek Strzelecki*............... 647
— Synthèse et étude de la conformation de la poly D-méthionyl L-méthionine; par Mme *Édith Dellacherie* et M. *Jean Néel*.......... 835
— Métathèse entre le cyclooctadiène-1.5 et l'octène-4; obtention de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques; par M. *Christian Pinazzi* et Mlle *Danièle Reyx*............ 1077
— Détermination de la teneur en eau des membranes de type Loeb par chromatographie en phase gazeuse; par Mmes *Chantal Lemoyne, Claudine Noël* et M. *Lucien Monnerie*...... 1163
— Sur deux formes hélicoïdales du poly-D-L-glutamate de benzyle alterné; par MM. *Gérard Spach* et *Frédéric Heitz*.................. 1373
— Étude, par spectrométrie infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse, de l'action du triéthylaluminium sur l'orthosilicate d'éthyle; par Mmes *Évelyne Herbeuval, Geneviève Roques*, MM. *Karel Bujadoux* et *Jean Néel*.............................. 1659

Physicochimie macromoléculaire. — Étude de l'enthalpie de dissociation et de sélectivité des carboxyméthylcelluloses à densité de charge variable; par Mme *Marguerite Rinaudo*, MM. *Bernard Loiseleur* et *Michel Milas*.... 165
— Étude de la localisation du solvant dans les structures mésomorphes des copolymères

Pages

biséquencés polystyrène-polydiène; par Mme *Monique Gervais*, MM. *André Douy* et *Bernard Gallot* ... 391
— Mise en évidence d'une corrélation entre le rapport hydrophile/lipophile des résines époxydes et leur compatibilité avec le bitume routier; par MM. *Christian Laval* et *Claude Quivoron* ... 743
— Nouveaux aspects de la fatigue des fibres textiles; par M. *Richard A. Schutz* ... 939
— Modification de structure de fibres acryliques par fatigue mécanique; par MM. *Richard A. Schutz*, *Michel Sotton* et *Henri Sugier* ... 999
— Méthode de mesure des coefficients phénoménologiques de membranes : valeurs de huit coefficients d'un système NaCl 0,1 N-membrane sulfonique; par MM. *Maurice Demarly* et *Éric Selegny* ... 1549
— Étude de la variation thermique du taux de gonflement à l'équilibre de réticulats-modèle préparés par copolymérisation séquencée anionique; par MM. *Arnaud Haeringer*, *Gérard Hild*, *Paul Rempp* et *Henri Benoit* ... 1711
— Structure à feuillets du poly D-L-glutamate de benzyle alterné; par MM. *Bernard Lotz*, *Frédéric Heitz* et *Gérard Spach* ... 1715
— Observations par microscopie électronique de la distribution du greffage, initié sous particules lourdes ionisantes, dans un film polymérique et nouveau type de membrane en résultant; par MM. *Joseph Marchand*, *Jean-René Puig*, Mme *Claudine Augé* et M. *Philippe Maire* ... 1771

Thermochimie macromoléculaire. — Propriétés thermodynamiques des polyanions à densité de charge variable; par Mme *Marguerite Rinaudo*, MM. *Jean Mazet* et *Michel Milas* ... 1401

Chimie théorique

— Sur de nouvelles fonctions d'onde gaussiennes de l'atome d'hydrogène; par M. *Bernard Tsapline* ... 253
— Orbitales atomiques et exposants; par M. *Bernard Tsapline* ... 335
— Calcul des moments dipolaires à l'aide de la méthode de Hückel généralisée; par M. *Alain Botrel* ... 339
— Systèmes à deux électrons. États fondamentaux. Étude de la corrélation électronique à l'aide de la densité de probabilité conditionnelle; par MM. *Roland Lissillour* et *Claude-Roger Guérillot* ... 747
— Sur les paramètres de l'oxygène en méthode de Hückel généralisée; par MM. *Alain Botrel* et *Claude-Roger Guérillot* ... 839
— Diagonalisation approchée par blocs d'une matrice hermitique et transformations de Van Vleck successives; par M. *Georges Roussy*. 1081
— Essai d'interprétation des données expérimentales de la dispersion optique des substances organiques; par Mme *Michelle Boyer-Donzelot* et M. *Jean Barriol* ... 1085
— Calcul de l'énergie de solvatation dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. Application à l'étude de l'influence de la substitution sur les constantes de dissociation des acides benzoïques substitués; par MM. *Alain Botrel* et *Claude-Roger Guérillot* ... 1663
— Description des orbitales σ et π de la molécule d'éthylène par une base réduite de fonctions gaussiennes sphériques; par MM. *Michel Tropis* et *Philippe Durand* ... 1775

Chimie quantique. — Une méthode SCF-π, semi-empirique, tenant compte de la polarisation du système σ et issue des approximations CNDO/2. Application à l'éthylène, au benzène et au borazole; par MM. *José Gayoso*, *Boubekeur Maouche* et *Abdou Boucekkine* ... 257
— Sur la nature des états excités intervenant dans les réactions photochimiques de l'α-pyrone, de la γ-pyrone, de la coumarine et de la chromone; par MM. *Hossaïne Bouanani* et *José Gayoso* ... 399

Chimie générale

— Sur la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène en présence de quelques métaux; par M. *Marcel Chaigneau* ... 1625

Chimie structurale. — Analyse conformationnelle d'esters aliphatiques par diffusion Rayleigh dépolarisée; par MM. *Serge Stessin* et *Claude Clément* ... 261
— Étude structurale par les rayons X de la 1-β-D-arabinofuranosyl-cytosine; par Mme *Odette Lefebvre-Soubeyran* et M. *Pierre Tougard* ... 403
— Étude spectrographique du groupement H—N—P—H dans quelques phospha^{V}-spironomènes dérivant d'amidoximes; par Mmes *Raymonde Mathis*, *Michèle Barthelat*, MM. *Lucien Lopez* et *Jean Barrans* ... 649
— Moments dipolaires et analyse conformationnelle de chloro-5 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2; par Mlle *Marie-Claire Vertut*, MM. *Jean-Pierre Fayet*, *Gérard Chassaing* et *Louis Cazaux* ... 843
— Interactions intramoléculaires. Étude RMN de la configuration et de la conformation des deux triméthyl-1.3.6 méthoxycarbonyl-3 bicyclo-(4.1.0) heptanes; utilisation de faibles concentrations d'un réactif de déplacement; par MM. *Louis Pizzala* et *Hubert Bodot* .. 1267

Cristallochimie. — Étude radiocristallographique du sulfite double de thallium et de sodium $Tl_3Na(SO_3)_2$; par M. *Yves Oddon*, Mme *Claude Caranoni* et M. *Aymond Tranquard* ... 61
— Détermination de la structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-[6.4.0.0$^{2.7}$] dodécatriène-2.4.6 ol-1; par MM. *Alain Courtois*, *Jean Protas*, *Gérald Guillaumet* et *Paul Caubère* ... 407
— Id. du tricyclo-[6.5.0.0$^{2.7}$] tridécatriène-2.4.6 ol-1; par MM. *Alain Courtois*, *Jean Protas*, *Gérald Guillaumet* et *Paul Caubère* .. 1171
— Structure cristalline de la tétratertiobutylcétone $C_{19}OH_{38}$; un exemple de conformation C_{sp^3} anormale; par Mme *Geneviève Lepicard*, MM. *Jean Berthou*, *Jean Delettré*, *André Laurent* et *Jean-Paul Mornon* ... 575
— Détermination de la structure cristalline du N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthyl-amide;

Pages

par MM. *André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas* et *Jean Néel* 579

— Id. du N-pivalyl-glycyl-isopropylamide; par MM. *André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas* et *Jean Néel* 1089

— Étude de la structure cristalline de la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4 solvatée par C_2H_5OH; par Mme *Geneviève Lepicard*, MM. *Jean Delettré* et *Jean-Paul Mornon* 657

— Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl-1 N-éthyl-benzimidazolium,

$(TCNQ)_2^-$, (Me-1 N-Et-Bz)$^+$;

par MM. *Daniel Chasseau, Jacques Gaultier, Christian Hauw* et *Joël Jaud* 661

— Détermination de la structure cristalline de Fe_6Ge_{5-x}, par MM. *Bernard Malaman, Alain Courtois, Jean Protas* et *Bernard Roques* 665

— Structure cristalline du complexe tétracyanoquinodiméthane, diméthyl-1.2 N-éthylbenzinidazolium,

$(TCNQ)_2^-$ (Di-Me-1.2 N-Et-Bz)$^+$;

par MM. *Daniel Chasseau, Jacques Gaultier, Christian Hauw* et *Joël Jaud* 751

— Structure du thiopurinol [5 H-pyrazolo-(3,4-*d*) pyrimidine thione-4]; par MM. *Michel Gadret, Michel Goursolle* et *Jean-Michel Léger* 1007

— Étude radiocristallographique à haute température du chromite de lanthane; par MM. *Jean-Pierre Traverse* et *René Berjoan* 1167

— Préparation et structure cristalline de la variété β du chromate double de fer et de rubidium anhydre, composé de la série $M^IM^{III}(XO_4)_2$; par MM. *André Bonnin, Antoine Hardy* et *Emmanuel Garnier* 1381

— Détermination du réseau cristallin du toluène α; par M. *Louis Bosio*, Mme *Janine Bruneaux-Poulle*, MM. *André Defrain* et *Michel Dupont* 1667

— Structure cristalline de l'ester méthylique du dipeptide L-pyroglutamyl-L-histidine; par M. *Michel Cotrait* et Mme *Michèle Allard*. 1671

— Structure du molybdite de néodyme $Nd_5Mo_3O_{16}$; par MM. *Philippe-Henri Hubert, Pierre Michel* et *Alain Thozet* 1779

Cristallographie organique. — Structure cristalline du diméthyl-3.4 phénol; par Mme *Hélène Gillier-Pandraud*, M. *Pierre Becker*, Mmes *Marie-Thérèse Vandenborre* et *Claudette Bois* 411

Chimie analytique. — Réalisation et étude d'une électrode à membrane liquide sensible aux ions Cu^{2+}; par MM. *André Burdin, Jacques Mesplède* et *Maurice Porthault* 65

— Étude des chlorocomplexes du cadmium II et du zinc II en milieu eau-HMPT à l'aide d'électrodes sélectives d'ions; par MM. *André Burdin, Jacques Mesplède* et *Maurice Porthault* 173

— Détermination spectrophotométriques des constantes d'acidité de quelques acides *o*-thymotiques substitués; par MM. *Jean-Marc Pislot* et *Serge Combet* 491

— Détermination du coefficient de transfert de solvatation des anions par mesure de la force électromotrice de pile, dans le cas de deux solvants non miscibles; par Mme *Janine Badoz-Lambling* et M. *Jean-Claude Bardin*. 583

— Étude du domaine d'acidité de l'hydrogénosulfate de potassium fondu, au moyen d'une électrode de verre; par MM. *Jean-Pierre Vilaverde, Gérard Picard* et *Jacques Vedel*... 669

— Détermination des constantes de dissociation opérationnelle de l'ériochrome cyanine R en fonction de la force ionique; par MM. *Julien F. C. Boodts* et *Waldemar Saffioti* 755

— (Analyse par fluorescence X). Nature du fond continu au voisinage d'une raie en émission de fluorescence X. Application à l'élimination des différentes causes d'erreur lors du dosage de faibles teneurs en hafnium dans des oxydes de zirconium; par MM. *Renaud Vie Le Sage* et *Bernard Grubis* 759

— Autochromatographie de partage de composants de la phase mobile liquide; par M. *Roger L. Munier*, Mlles *Brigitte Faivre* et *Anne-Marie Drapier* 847

— Id. membres d'une série d'homologues; par M. *Roger L. Munier*, Mlles *Anne-Marie Drapier* et *Brigitte Faivre* 1445

— Oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane; par MM. *Jean-Claude Fischer, Yves Auger* et *Michel Warlel* 1579

Chimie minérale

— Préparation et étude des spinelles $M_{1-x}Co_{2+x}O_4$ (M = Ni ou Cu), catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures; par MM. *Hervé Baussart, Michel Le Bras* et *Jean-Marie Leroy* 69

— Les chlorosulfates mixtes de gallium et de métal alcalin $M^IGa(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na, K). Préparations-Caractérisations de $LiGa(SO_3Cl)_4$ et $NaGa(SO_3Cl)_4$; par MM. *Bernard Vandorpe, Michel Drache* et *Bernard Dubois* 73

— Sur quelques nouvelles phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » contenant du thallium monovalent; par MM. *Jean Ravez, Jean Grannec, Josik Portier* et *Paul Hagenmuller* 77

— Structure cristalline de $MgV_3O_8\beta$; par MM. *Michel Saux* et *Jean Galy* 81

— Sur une famille rhomboédrique de sulfates doubles d'étain IV $M^{II}Sn(SO_4)_3$ (M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd); par MM. *René Perret* et *Pierre Couchot* 85

— Formation de défauts dans l'oxyde WO_3 lors de sa réduction partielle; par MM. *Jean Guenot, Louis Marly* et *Michel Figlarz* 89

— Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3BO_3; par MM. *René Marchand, Yves Piffard* et *Michel Tournoux* 177

— Étude radiocristallographique du thioacétate de potassium; par Mmes *Marie-Madeleine Borel* et *Mariannick Ledesert* 181

— Pressions d'oxygène obtenues par mesures des forces électromotrices de piles à électrolyte solide. Applications aux équilibres Fe_3O_4-Fe_2O_3 et Cu-Cu_2O; par MM. *Carnot Saby, Pierre Perrot* et *Gabriel Tridot* 185

— Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif; par MM.

Pages

Germain Lacoste, René Bes, André Savall et *Patrick Symonds* 189
— Préparation et étude des propriétés de l'oxyde mixte à structure pérovskite $Sr_3Cr_2WO_9$; par M[lle] *Dominique Harari* et M. *Paul Poix* 265
— Étude des relations d'épitaxie lors du dépôt électrochimique du fer à la surface de cristaux de cuivre; par M[lle] *Annick Genty* et M. *Jean Bardolle* 269
— Un trimolybdotungstate de lithium $Li_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{10}$ $(0,1 \leqq x \leqq 0,8)$; par MM. *Daniel Gloeikler, Jean-Pierre Motte* et *Charles Gleitzer* 273
— Préparation et étude du sulfate acide de vanadium trivalent : $HV(SO_4)_2$, $4H_2O$; par MM. *Joseph Tudo* et *Gérard Laplace* 277
— Mise en évidence d'un anion binucléaire dans un complexe carbonato de chrome (II). Structure atomique du complexe; par M. *Ramdane Ouahes*, M[me] *Yamouna Maouche*, M[lle] *Marie-Claire Perucaud* et M[me] *Paulette Herpin* 281
— Étude cinétique des transformations allotropiques directe et inverse du nitrate d'ammonium; par M. *Henri Mauras* 285
— Le chlorochromate de magnésium; par M[lle] *Viviane Lepingle*, MM. *Gérard Palavit* et *Serge Noël* 343
— Contribution à l'étude des sels de thallium III : les sulfates $NH_4Tl(SO_4)_2$ et $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$; par MM. *Joseph Tudo* et *Bernard Jolibois* 347
— Étude du système Ca-Si-As. Les composés $Ca_{10}Si_7As_{16}$ et Ca_4SiAs_4; par M[lle] *Mireille Guigueno*, MM. *Jean Guyader* et *Jean Lang*. 351
— Relations activité - composition dans les mélanges fondus PbO-PbF_2; par MM. *Mohamed F. El Ghandour* et *Pierre Perrot* 413
— Les germanates de lithium de formule $x\,GeO_2$, $y\,Li_2O$ $(x \leqq 1)$; par MM. *Christian Garrault, Bernard Monnaye* et *Roger Bouaziz*. 417
— Corrosion du nitrure de hafnium, HfN par l'oxygène; par MM. *Michel Billy* et *Bernard Teyssedre* 421
— Sur deux formes orthorhombiques de Fe_2WO_6; par M[me] *Colette Parant*, MM. *Jean-Claude Bernier* et *André Michel* 495
— Le système MoO_3-WO_3; par MM. *Daniel Gloeikler* et *Charles Gleitzer* 499
— Contribution à l'étude structurale et à la dégradation thermique de l'iodatochromate de potassium; par M[me] *Assia Kebir* et M. *Pierre Vast* 503
— Sur une famille monoclinique de sulfates doubles de titane IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$, M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; par MM. *René Perret* et *Pierre Couchot* 507
— Anions non oxygénés du soufre dans l'eutectique LiCl—KCl fondu; par MM. *Jean-Pol Bernard, André de Haan* et *Henri Van der Poorten* 587
— Réaction d'équilibre entre le sodium, le baryum et leurs chlorures fondus; par M[me] *Hélène Ostertag* et M[lle] *Geneviève Veisse*.. 591
— Mise en évidence de deux phases nouvelles dans le système Ba_3UO_6, $x\,Er_2O_3$; par MM. *Bernard Philibert* et *Paul Poix* 595
— Les composés $AgLTe_2$ formés par les éléments des terres rares; par M[mes] *Marie-Paule Pardo, Maud Julien-Pouzol* et M. *Jean Flahaut* 599
— Sur la détermination des domaines de stabilité des solutions solides (Mn, Fe) S cubiques et hexagonales en fonction de la température et de la pression de soufre; par MM. *Henri Le Brusq* et *Jean-Pierre Delmaire* 603
— Préparation et étude d'un nitrure de formule CaGaN; par MM. *Patrick Verdier, Roger Marchand* et *Jean Lang* 607
— Spectre infrarouge du solide $Ni(NH_3)_3CS_3$; par M[me] *Martine Stern*, MM. *Jean-Noël Pons* et *Jacky Roger* 673
— Sur une nouvelle phase cristalline, $Li_4Te_2O_7$ dans le système Li_2O-TeO_2-TeO_3; par MM. *Jacques Moret, Alain Norbert* et M[lle] *Danielle Cachau-Herreillat* 677
— Le système YF_3-TlF; par MM. *Jean Chassaing* et *Daniel Bizot* 679
— Préparation et propriétés magnétiques de l'oxyde mixte $EuYb_2O_4$; par MM. *Olivier de Pous, Louis Albert* et *Jean-Claude Achard*. 763
— Sur les arséniates doubles alcalins-alcalinoterreux : Étude des systèmes Na_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O à 22°C; par M[me] *Najia Ariguib-Kbir* et M. *Henri Guérin* 767
— Peroxydation des amalgames de potassium et de sodium; par M[mes] *Hélène Ostertag* et *Yvette Robin-Chassain* 771
— Préparation et structure du fluoroiodure de plomb PbFI; par M. *André Rulmont*.. 775
— Sur la détermination à haute température de la surface d'équilibre du système titane-soufre en fonction de la température, de la pression de soufre et de la composition chimique; par MM. *Jean-Pierre Delmaire* et *Henri Le Brusq* 779
— Sur le système CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$; par M[me] *Françoise Restituito* et M. *Jean-Pierre Faurie* 783
— Les produits de la combustion du diamant; par M. *Marius Blanc* 787
— Sur de nouveaux pyrochlores de bismuth et de cadmium $Cd_{2-\alpha}Bi_\alpha(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$; par MM. *Gilbert Desgardin, Gérald Jeanne* et *Bernard Raveau* 851
— Sur le bis-trithiocarbonatonickelate (II) de nickel (II) hexammine de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$; par MM. *Jean-Noël Pons, Jacky Roger* et M[me] *Martine Stern* 855
— Le diimidogermane $Ge(NH)_2$; par MM. *Michel Billy* et *Michel Brossard* 859
— Influence de l'azote sur le paramètre et sur les propriétés mécaniques du vanadium; par MM. *Gérard Nouet* et *Alfred Deschanvres*. 943
— Étude par diffraction X et analyse thermique du malonate neutre d'ammonium; par MM. *François Charbonnier* et *Yves Arnaud*. 947
— Sur le perthiocarbonate de strontium; par MM. *Daniel Zins* et *Michel Robineau* 951
— Sur la structure et les propriétés du composé La_2CuO_4; par MM. *Patrice Lehuédé* et *Marc Daire* 1011
— Id. du composé La_2CoO_4; par MM. *Patrice Lehuédé* et *Marc Daire* 1783
— Préparation et propriétés d'un hydruronitrure de lithium : Li_4NH, par MM. *Jean-François Brice, Jean-Pierre Motte* et *Jacques Aubry* 1015

Pages

— Étude des systèmes binaires formés, d'une part, par le chlorure de nitrosyle, et d'autre part, par le trichlorosilane, le méthyltrichlorosilane ou l'hexachlorodisilane; par MM. *Claude Dubois* et *Claude Devin*.................. 1017
— Structure de la phase $Ti_{1/6}NbS_2$; par M. *Alain Royer*, Mme *Annie Le Blanc-Soreau* et M. *Jean Rouxel*.................................. 1021
— Ionisations de l'acide osménique : application à la préparation des sels de baryum; par MM. *Jean-Claude Bavary* et *Gabriel Tridot*.................................. 1025
— Préparation et données cristallographiques des composés $BaZrSi_3O_9$ et $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$; par MM. *René Masse* et *André Durif*.......... 1029
— Sur deux hydruronitrures mettant en jeu un métal II A : Ca_2NH, Ba_2NH; par MM. *Jean-François Brice*, *Jean-Pierre Motte* et *Jacques Aubry*......................... 1093
— Stabilisation de variétés cubiques de ZrF_4 par les oxydes de terres rares; par MM. *Frédéric Champion* et *Jacques Lucas*.......... 1097
— Sur de nouveaux oxydes ternaires d'europium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »; par MM. *Gilbert Desgardin*, *Jean-Paul Fayolle* et *Bernard Raveau*.................................. 1101
— Détermination des phases solides du système oxyde de bismuth-oxyde de cuivre : Domaines de stabilité et étude radiocristallographique; par MM. *Jean-Claude Boivin*, *Daniel Thomas* et *Gabriel Tridot*....................... 1105
— Étude des composés graphite-trichlorure d'or; par MM. *René Vangelisti* et *Albert Herold*.................................. 1109
— Sur la structure des apatites phosphocalciques carbonatées de type B; par M. *Jean-Claude Labarthe*, Mlle *Monique Therasse*, MM. *Gilbert Bonel* et *Gérard Montel*.................... 1175
— Étude par spectroscopies infrarouge, de résonance paramagnétique électronique et de photoélectrons, de l'interaction des gaz partenaires propylène-oxygène avec l'hémipentoxyde de vanadium; par MM. *Marcel Valdelièvre*, *Gérard Dechy* et *Jean-Marie Leroy*.................................. 1179
— Sur de nouvelles phases non stœchiométriques de structure pyrochlore d'antimoniates alcalins et de terres rares; par MM. *Jean-Marc Vinson* et *Jean-Pierre Faurie*...................... 1183
— Réduction hydrothermale de l'oxyde vanadique V_2O_5 par le dioxyde de soufre SO_2; par MM. *Michel Tachez*, *François Théobald*, *Joseph Tudo* et *Gérard Laplace*............ 1187
— sur la préparation de l'orthovanadate de thallium trivalent; par M. *Marcel Touboul* et Mlle *Christiane Cuche*.................. 1191
— Sur le spectre d'absorption infrarouge des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes; par MM. *Jean-Christian Trombe* et *Gérard Montel*......... 1271
— Action du trioxyde de soufre SO_3 gazeux sur l'oxyde de vanadium (IV) VO_2; par MM. *René Mercier*, *Michel Tachez* et *François Théobald*.................................. 1275
— Action du chlorure de nitrosyle sur l'oxydichlorure de titane; par MM. *Bernard Viard*, *Jacques Amaudrut* et *Claude Devin*......... 1279
— Systématique structurale pour les séries d'intercalaires M_xTiS_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs); par MM. *Jean Bichon*, *Michel Danot* et *Jean Rouxel*.................. 1283
— Réactions de l'acide et de l'anhydride perchlorique purs avec le graphite; par MM. *Hervé Fuzellier* et *Albert Herold*....... 1287
— Décharge catalytique de l'hydrogène au cours de la réduction polarographique du titane IV en milieu chlorhydrique et présence de glycérol; par Mme *Chantal Liégeois*...... 1289
— Le trithiocarbonate de tétraméthylammonium; par MM. *Michel Robineau* et *Daniel Zins*.................................. 1293
— Étude conductimétrique du sesquioxyde d'antimoine fondu; par MM. *Nézih Zenaïdi*, *Robert Renaud* et *François-André Josien*.... 1297
— Sur la rétention de l'oxygène moléculaire par le réseau de certaines apatites alcalino-terreuses; par MM. *Christian Rey*, *Jean-Christian Trombe* et *Gérard Montel*......... 1385
— Sur la stabilité des solutions solides cubiques d'oxydes de lanthane, d'yttrium et d'erbium dans le zircone aux températures inférieures à 1500°C; par M. *Christian Labat*, Mme *Monique Heughebaert-Therasse* et M. *Gérard Montel*.................................. 1409
— Étude du système $TlVO_3$-$AgVO_3$; par MM. *Louis Mollet*, *Daniel Bodiot* et Mlle *Schéhérazade Dalichaouch*....................... 1413
— Comportement de quelques carbonates métalliques à l'égard du chlorure de nitrolyse et de l'oxyde d'azote (IV); par M. *Jean-Pierre Dumoulard* et *Roger Perrot*................ 1417
— Sur les équilibres et la non-stœchiométrie des sulfures de tantale à haute température; par MM. *Henri Le Brusq* et *Jean-Pierre Delmaire*.................................. 1449
— Préparation et caractérisation d'un 11-molybdo-1-ehromi-1-silicate; par MM. *Michel Fournier* et *René Massart*................ 1517
— Sur deux nouveaux ternaires du vanadium, homologues de la lautite : Cu (VS) et Tl (VS); par MM. *Jacques Kamsu Kom* et *Léopold Fournès*.................................. 1521
— Sur quelques propriétés des métalli-11-tungstosilicates; par MM. *André Tézé* et *Pierre Souchay*......................... 1525
— Combinaisons nouvelles dans les systèmes UF_4-fluorures de terres rares; par MM. *Georges Denes*, *Gilles Fonteneau* et *Jacques Lucas*.. 1553
— Sur l'obtention de titanates de cobalt de structure spinelle lacunaire par réaction d'échange; par MM. *Bernard Durand*, *Jacques M. Pâris* et *René A. Pâris*.............. 1557
— Le système rubidium-hydroxyde de rubidium; par M. *Philippe Touzain*............ 1583
— Préparation du tribromure d'antimoine en milieu homogène; par Mme *Geneviève Goetz* et M. *Maurice J. F. Leroy*............... 1719
— Sur les propriétés électriques et les défauts de structure du sesquioxyde d'holmium à haute température; par M. *Yves Wilbert*, Mmes *Hélène Breuil* et *Nicole Dherbomez*.... 1723
— Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3PO_4; par MM. *Marcel Ganne* et *Michel Tournoux*.................................. 1755
— Formation d'une couche de carbure de zirconium sur le graphite; par MM. *Lionel Vandenbulcke* et *Guy Vuillard*............. 1759

Pages

— Contribution à l'étude des systèmes formés par le sulfure stanneux et l'iodure ou le bromure stanneux; par M[lle] *Françoise Thevet*, MM. *Nguyen Huy Dung* et *Christian Dagron*.. 1787

— Le système ternaire $CoSO_4$-N_2H_4-H_2O, étude de l'isotherme + 25°C; par MM. *Michel Sieprawski* et *Roger Cohen-Adad*.......... 1791

— Décomposition thermique des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins; par MM. *Chabane Baour, Ramdame Ouahes* et M[me] *Hélène Suquet*.................... 1795

Chimie organique

— Synthèse de tétrahydro-5.6.7.8 benzo-(1) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines; par M. *Max Robba*, M[me] *Paulette Touzot* et M[lle] *Rose-Marie Riquelme*.............................. 93

— Réduction électrochimique de dérivés du type $C_6H_5COCH(NHR)C_6H_5$; par M. *Joseph Armand*, M[me] *Line Boularès* et M. *Pierre Souchay*............................ 97

— Id. de dérivés de la diphényl-1.3 propanedione-1.3. Préparation de cyclopropanediols-1.2; par M. *Joseph Armand*, M[me] *Line Boularès* et M. *Pierre Souchay*.................. 691

— Réduction électrochimique de dihalogénométhylènes cyclobutanes. Mise en évidence d'une mobilité anormale dans le cas d'un halogène vinylique; par MM. *Henri Doupeux* et *Jacques Simonet*...................... 101

— Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire d'amides esters et amides cétoniques : effets de l'allongement et de la substitution de la chaîne méthylénique; par MM. *Robert Chiron, Pierre Maisonneuve* et *Yves Graff*. 105

— Sur la synthèse de dérivés d'un nouvel hétérocycle : le benzofuro-(3.2-*c*) pyrazole; par MM. *Le Quoc Khanh* et *Bernard Laude*. 109

— Sens de la cycloaddition du diazométhane sur des cinnamates de méthyle diversements substitués; par MM. *Jean Bastide, Nagui El Ghandour, Olivier Henri-Rousseau* et *Jacques Soulier*.......................... 113

— Addition thermocatalysée du diazoacétate d'éthyle sur les siloxyalcènes : une voie d'accès à hauts rendements au γ-céto-esters; par MM. *Raymond Le Goaller* et *Jean-Louis Pierre*.............................. 193

— Hydrolyse d'une β-dicétone éthylénique catalysée par les amines : quelques résultats sur le mécanisme de la réaction de Knovenagel; par M[me] *Michelle Calmon* et M. *Jean-Pierre Calmon*........................... 197

— Synthèse du 5α diméthyl-24 cholène-22 *trans* ol-3 β; par MM. *Alain Métayer* et *Michel Barbier*......................... 201

— L'acide Δ_1-tétrahydrocannabivarolique, nouveau constituant du *Cannabis sativa* L.; par M. *Michel Paris*, M[lle] *Christiane Ghirlanda*, MM. *Marcel Chaigneau* et *Lucien Giry*..... 205

— Réduction d'amides aliphatiques tertiaires par les métaux alcalins en solution dans l'hexaméthyl-phosphotriamide (HMPT). Formation d'alcools; par M. *Marc Larchevêque* et M[lle] *Thérèse Cuvigny*................. 209

— Nouvelle méthode de préparation des sels de sodium de monophosphoramides; par MM. *Nguyen Thanh Thuong* et *Pierre Chabrier*... 213

Pages

— Hétérocyclisation alkylante par photolyse de sulfures éthyléniques; par MM. *Jean-Marie Surzur, Gérard Bastien, Michel-Pierre Crozet* et *Claude Dupuy*........................ 289

— Synthèse directe d'acides β-cétoniques et des dérivés carbonylés correspondants; par M. *Benjamin Angelo*.................... 293

— Attaque nucléophile sur le phosphore pentacoordiné. Formation de composés hexacoordinés à liaison P—H; par MM. *Ramon Burgada, Daniel Bernard* et *Claude Laurenço*................................ 297

— Ouverture du cycle d'un diamino-2.5 4 H-pyrrole par oxydation par le tétraacétate de plomb; par M. *André Foucaud* et M[lle] *Madeleine Baudru*......................... 301

— Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde; par M. *Roger Condom*, M[lle] *Danièle Duval* et M. *Roméo Emiliozzi*.................... 303

— Photoisomérisation de quelques époxycétones bicycliques; par MM. *Jean-Marie Bessière, Henri Christol* et M[lle] *Zahra Vossough*............................. 307

— Hydroformylation de l'allylbenzène par des complexes formés *in situ* à partir du rhodium; par MM. *Richard Laï* et *Eugène Ucciani*.............................. 425

— Méthylation et acétylation d'amino-3 propénimines substituées; par M. *Alain Reliquet* et M[me] *Françoise Reliquet-Clesse*.......... 429

— Synthèse régiospécifique de α-halocétones par transposition de carbénoïdes α-alcoolates; par M. *Jean Villieras*, M[me] *Cathy Bacquet* et M. *Jean F. Normant*.................. 433

— Réactions du borocyanohydrure. Réduction de mono et dicétones stéroïdes saturées; par M[lle] *Marie-Hélène Boutigue* et M[me] *Rose Jacquesy*............................ 437

— Addition 1-2 et 1-4 du réactif de Grignard sur la *cis*-cyclooctène-2 one-1; par M. *Jean-Claude Damiano* et M[lle] *Anne Diara*...... 441

— Butanolides α, γ-disubstitués : précisions sur un nouveau moyen d'accès aux stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide; par MM. *Sithan Chou, Christian Daremon* et *René Rambaud*........................ 445

— Étude de la stéréochimie de cétones aziridiniques; par MM. *Henri Handel, Paul Baret* et *Jean-Louis Pierre*............... 511

— Étude conformationnelle par dipolmétrie et spectrophotométrie infrarouge d'α-aminocétones; par MM. *Jacques Bonnet, Albert Abadie* et *Alain Verdier*................ 515

— Alkyl-1 formyl-2 azétidine, pyrrolidine et pipéridine; aminals et énamines dérivés; par M. *Pierre Duhamel*, M[me] *Lucette Duhamel* et M. *Patrice Siret*....................... 519

— Méthylation stéréospécifique à l'aide du diazométhane d'esters cinnamylidène cyanacétiques et de cinnamylidène malononitriles; par MM. *Jacques Martelli, Michel Bargain* et *Robert Carrié*.......................... 523

— Application de la réaction d'aminométhylation aux acides benzohydroxamiques; par MM. *Michel Espinasse, Jacques Couquelet* et M[lle] *Joëlle Paris*....................... 527

— Synthèse de N - méthyl et de N - (β - hydroxyalkyl) oxazolidines; par M[me] *Arlette Le Rouzic* et M. *Michel Kerfanto*............ 531

Pages

— Alcaloïdes stéréoïdiques : Sur la corrélation entre la distance interfonctionnelle et les constantes de dissociation des diamines stéroïdiques; par MM. *Jean-Paul Mazaleyrat, Alain Tchapla* et *Qui Khuong Huu*....... 611

— Préparation de chlorures allyliques à partir d'alcools allyliques sans transposition; par MM. *Yves Bensimon* et *Eugène Ucciani*...... 683

— Moments dipolaires et analyse conformationnelle de β-dicétones α-chlorées; par MM. *Louis Cazaux, Gérard Chassaing* et *Jean Raynaud*.............................. 687

— Autocondensation de cyclohexanones β et γ-substituées catalysée par le sodium métallique; par M. *Patrick Rollin*............... 695

— Sur de nouveaux dérivés du diaza-11.16 benzo (*a*) naphto (2.1-*c*) anthracène; par MM. *Pierre Jacquignon, Do Cao Thang* et *Cao Xuân Can*......................... 699

— Préparation de trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Leur conversion en alcoxy-méthyl-1 isoquinoléines; par Mme *Solange Queroix* et M. *Jean Gardent*..... 703

— Recherches sur les rotations empêchées. Effets de sels alcalins sur la structure électronique de la N, N-diméthylaminovinylcétone $[(CH_3)_2N—CH=CH—CO—CH_3]$ en solution méthanolique; par Mme *Marie-Louise Filleux-Blanchard* et Mlle *Bianca Tchoubar*. 707

— Photoréarrangement de dérivés biphénylènecyclopentadiéniques; par MM. *Jean-Jacques Basselier, François Caumartin, Jean-Pierre Le Roux* et *Jean-Claude Cherton*........... 711

— Nouvelle méthode de transformation de la progestérone ^{14}C-4 en pregnénolone ^{14}C-4 par l'intermédiaire du triméthylsilyloxy-3 β éthylène dioxy-20.20 pregnadiène-3.5 ^{14}C-4; par MM. *Henri Hoellinger, Nguyen-Hoang-Nam* et *Louis Pichat*................... 715

— Oxydation duplicative du chloro-2 butène-3 oate de méthyle; par M. *René Rambaud*..... 719

— Synthèse et stéréochimie de diols de structure diméthyl-1.2 cyclohexanique-*trans*; par MM. *Pierre Joyeux, Jean-Pierre Chapat, Robert Granger, Jean-Pierre Girard* et *Yves Robbe*.................................. 723

— Relation entre les constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ et l'hybridation de quelques éthers cyclopropaniques; par MM. *Jean-Pierre Galy, Marcel Sarrazin* et *Émile Jean Vincent*..... 791

— Sur une nouvelle synthèse des isoflavanols, de l'osiflavanone et de l'isoflavone; par MM. *Berdj Serge Kirkiacharian* et *Henri Chidiack*. 795

— Hydrolyse des sels internes de phosphate d'isothiouronium : préparation des dérivés monosubstitués de l'acide *o*-phosphorique; par MM. *Hoang-Phuong Nguyen* et *Pierre Chabrier*.................................. 799

— Énamination et acylation de la Δ^{1-9}-octalone 2 par les ynamines; par Mlle *Jacqueline Ficini* et M. *Jean d'Angelo*............... 803

— Sur l'oxydation de la triphényl-2.4.6 aniline; par M. *Mir Hedayatullah*, Mlle *Odette Robisson* et M. *Léon Denivelle*............ 863

— Substitution aromatique par action d'organocadmiens sur les dérivés nitrés aromatiques; par MM. *Lionel Le Guilly, Frank Tatibouët* et *Ralph Selton*.......................... 867

— Synthèses d'oximes, d'amides, de nitriles et d'amines thiophéniques et étude de l'isomérisation de quelques oximes; par MM. *Jean Bourguignon, Jean-Claude Delahaye, Guy Queguiner* et *Paul Pastour*........... 871

— Action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur des composés thiocarbonylés; par MM. *Daniel Lecadet, Daniel Paquer* et *André Thuillier*................................ 875

— Réactivité comparée vis-à-vis d'une cétone α-éthylénique de divers organolithiens, organomagnésiens et cuprates correspondants; par Mmes *Colette Jallabert* et *Annick Spassky*...... 879

— Alcoylation régiospécifique de décalones *cis* et *trans*; par Mlle *Jacqueline Ficini, Jean d'Angelo* et *Gilbert Revial*........... 883

— Coupure oxydante d'amines tertiaires. Nouvelles réactions avec formation de nitriles d'acides carboxyliques; par MM. *Pierre Courtot* et *Jean-Yves Le Gall*.................. 887

— Décomposition de la tosylhydrazone de la spiro (11.2) tétradécanone-2; par MM. *Joseph Casanova* et *Bernard Waegell*............. 891

— Synthèse, configuration et conformation de ferrocénocyclohexénols β-substitués; par MM. *Bernard Gautheron* et *Roland Broussier*. 895

— Étude par résonance magnétique nucléaire en série fluorénique. Transmission d'effets électroniques dans le noyau fluorénique; par MM. *Jean-Claude Milano, Jean Douris* et *André Mathieu*...................... 899

— Contribution à l'étude d'aldéhydes et de cétones conjugués renfermant un groupement $CCl_2=C(C_6H_5)$; par M. *Claude Raulet*...... 903

— Formylations et oxydation par le tétracétate de plomb, d'homologues méthylés du benzo-[*a*] anthracène; par M. *Pierre Jacquignon* et Mme *Martine Croisy-Delcey*................ 955

— Aza-4 stéroïdes et synthèse photochimique de diazépines-1.2; par MM. *Andrzej Frankowski* et *Jacques Streith*.............. 959

— Action d'esters « activés » sur les phosphorannes; synthèse d'éthers vinyliques par condensation de Wittig; par M. *Maurice Le Corre*.................................. 963

— Synthèse d'un nouvel hétérocycle azoté, la 5-H phényl-2 Δ^2 pyrazolino-[3, 2-*a*] isoindolone-5; par M. *Gérard Leclerc*.......... 1033

— Halogénures de tellurényle. II : Synthèse d'arylidène-2 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) tellurophènes (« Telluroaurones »); par MM. *Jean-Louis Piette, André Petit* et *Marcel Renson*................................ 1035

— *Erratums*............................ 1611

— Synthèse de la mayténine alcaloïde dérivé de la spermidine; par M. *Henri-Philippe Husson*, Mlle *Christiane Poupat* et M. *Pierre Potier*................................ 1039

— Structure et réactivité d'esters oxo-2 benzoyl 3 propioniques et d'analogues hétérocycliques; par M. *Pierre-Jean Bargnoux*, Mlle *Joëlle Paris* et Mme *Joële Couquelet*........ 1041

— Réactions d'élimination-addition sur les halo-1 cyclènes; par MM. *Jean-Jacques Brunet, Bernard Fixari* et *Paul Caubère*....... 1045

— Réactions du radical benzoyloxy engendré par oxydation de l'anion benzoate à l'aide de persulfate d'ammonium : application aux oxydations des α et β-pinènes; par MM. *Marc Julia* et *Daniel Mansuy*................ 1049

— Application de la réaction de Mentzer à la synthèse de diméthyl-2.2 chromanones-4.

Pages

Nouvelles données sur le mécanisme de cette réaction; par Mme *Christiane Mercier* 1053
— Étude RMN d'aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3; par MM. *André Dorange, François Tonnard* et *Frédéric Venien* 1057
— Intérêt des composés de coordination du trifluorure de bore pour la séparation des isotopes de l'oxygène et du soufre; par Mme *Monique Fouassier* et Mlle *Marie-Thérèse Forel* 1061
— Sur quelques diastéréoisomères azoïques dérivés du (+)-camphre; par MM. *Jean-Guillaumon, Francis Labruyère, Claude Metge* et *Claude Bertrand* 1111
— Sur la structure et la configuration de trois polysulfures dérivés du dimercaptométhylène-3 camphre; par M. *Jean Sotiropoulos* et Mlle *Anne-Marie Lamazouère* 1115
— Synthèse de vinylogues de sels d'amidinium nitrés ou halogénés sur le carbone 2 et d'aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals; par M. *Alain Reliquet*, Mme *Françoise Reliquet-Clesse* et M. *Hervé Quiniou* 1119
— Basicité de cétones aromatiques α, β-insaturées; par MM. *Daniel Beaupère, Jean-Paul Seguin* et *Jean-Pierre Doucet* 1123
— Réarrangement du système bicyclique-(5.1.0) octadiénique-2.4 en milieu acide; par Mme *Brigitte Decock-Le Révérend*, MM. *Marc Durand* et *Pierre Goudmand* 1127
— Sur la réduction électrochimique de dérivés α-pyroniques; par M. *Georges Le Guillanton*. 1131
— Nouvelle méthode de préparation des diesters cycliques de l'acide orthophosphorique; par MM. *Pierre Chabrier* et *Jean-François Brault*. 1135
— Formyl-4 et acétyl-4 dioxolannes-1.3 : induction asymétrique; hydroxyalkyl-4 dioxolannes-1.3 : liaison hydrogène intramoléculaire; par MM. *Pierre Calinaud* et *Jacques Gelas* 1139
— Effet d'une chaîne latérale complexante sur l'orientation de l'hydroxylation de certains éthers de phényle par le système oxygène moléculaire-sels métalliques; par MM. *Marc Julia* et *Pierre-Étienne Bost* 1195
— Localisation par résonance magnétique nucléaire du deutérium : Application à l'étude des migrations d'ion hydrure; par Mme *Marguerite Gillard* et M. *Franck Metras* 1199
— Réaction des énamino-cétones et esters fluorés avec les organomagnésiens; par M. *Elias Elkik* et Mme *Michèle Imbeaux-Oudotte*. 1203
— Réactions de γ-lactones d'énol avec des organomagnésiens ou en présence de chlorure d'aluminium; par MM. *Robert Chiron* et *Yves Graff* 1207
— Réaction du diméthylamino-2 benzo-(4.5) dioxaphospholanne-1.3.2 sur les amidoximes simples. Influence du solvant; par MM. *Lucien Lopez* et *Jean Barrans* 1211
— Un nouveau mode général d'évolution des photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoylés en 1-4 : l'isomérisation en époxycéto-acétals par migration transannulaire de restes alcoxyle; par MM. *Jean Rigaudy, Régis Dupont* et *Nguyen Kim Cuong* 1215
— Butanolides α, α, γ-trisubstitués : isolement et caractérisation des bromo-2 diméthyl-2.4 butanolides; par MM. *Sithan Chou, Christian Daremon* et *René Rambaud* 1219

— Corrélation entre l'activité antihypertensive et la structure des 2 H-benzothiadiazine-1.2.4 dioxides-1.1. Analyse comparative des traitements paramétriques et topologiques; par Mme *Antoinette Aranda* 1301
— Synthèses de cyclopenténones en série hétérocyclique. Utilisation de la réaction d'Ullmann, en vue de la préparation de cyclopenténones en série thiophénique et sélénophénique; par MM. *Charles Maletras, Bernard Decroix, Jean Morel* et *Claude Paulmier*.... 1305
— Sur la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol : étude de l'effet d'ions communs sur cette réaction; par MM. *Michel Bataille* et *Jean Landais* 1307
— Action de l'acide bromhydrique sur les sulfures d'alkyle et de β-tétrahydropyrannyle; par MM. *Christian Leroy, Marius Martin* et *Louis Bassery* 1311
— Isomérisation par migration d'ion hydrure des carbocations cyclohexyle et cyclopentyle α, α'-deutériés. Chloration par le réactif de Lucas; par Mme *Marguerite Gillard* et M. *Franck Métras* 1315
— Action de N, N'-dialkylamino-1,2 éthanes sur les aldéhydes et les cétones α-substitués : formation d'aminals cycliques et de tétrahydropyrazines; par M. *Pierre Duhamel*, Mme *Lucette Duhamel* et M. *Patrice Siret*... 1319
— Stéréochimie et mécanisme de l'halogénation des sulfoxydes cycliques; par Mme *Sonia Bory*, MM. *Robert Lett, Bernard Moreau* et Mlle *Andrée Marquet* 1323
— Une nouvelle synthèse du noyau indolique substitué sur le carbone 4; par MM. *François Le Goffic, Alain Gouyette* et *Jean-Charles Faye* 1327
— Addition de bromures d'arylmagnésium aux composés acétyléniques disubstitués, en présence de dichloro-bis (triphénylphosphine) nickel; par MM. *Jean-Georges Duboudin* et *Bernard Jousseaume* 1421
— Synthèses en série hétérocyclique de furyl-, thiényl-, séléniényl-, azoles; par MM. *Philippe Chauvin, Jean Morel* et *Paul Pastour* 1453
— Tautomérie hydrazone - ène - hydrazine de dérivés des nitriles β-carbonylés; par MM. *Pierre Souchay, Stéphane Deswarte* et *Christian Bellec* 1457
— Influence de la dimérisation sur les coefficients de partage des γ-pyrophtalones; par MM. *Jean Ploquin, Loïc Sparfel, Guillaume Le Baut* 1461
— Enynyl- et diényl-éthers de sucres : intermédiaires possibles dans la synthèse d'oligosaccharides par cycloaddition; par MM. *Serge David, Jacques Eustache* et *André Lubineau*. 1465
— Synthèse et nouveau type de transposition d'hydroxylamines disiliciées; par Mme *Françoise Duboudin*, MM. *Émile Frainnet, Gérard Vinçon* et Mlle *Dabescat* 1469
— Addition d'alcools α-insaturés sur les acétyléniques activés. Sigmatropie (3-3) des adduits formés; par M. *Pierre Cresson*..... 1473
— Sur quelques aspects de la réactivité des homocuprates dissymétriques; par Mlle *Monique Bourgain*, MM. *Jean Villieras* et *Jean F. Normant* 1477
— Étude de la nature et de la structure des cires de tourbes et d'acides humiques; par

Pages

MM. *Jean-Claude Wilhelm* et *Jean-Michel Bloch*.................................... 1481
— Condensation de l'hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle sur des arènes en milieu Friedel-Crafts; par MM. *Pierre Guenot* et *Michel Kerfanto*........................ 1529
— Systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3 *a* pentalène. Sur une nouvelle méthode de synthèse du méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole; par M[me] *Sylviane Mignonac-Mondon*, MM. *José Elguero* et *René Lazaro*............................ 1533
— Contribution à l'étude du thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne et de ses dérivés; par MM. *Paul Cagniant, Gilbert Kirsch* et *Louis Perrin*... 1561
— Sur les azido-diols dérivés des époxy-4.5 et -5.6 cholestanols-3 β; par MM. *Sylvestre Julia* et *Richard J. Ryan*................ 1565
— Réaction de MoF_6 avec les chlorures d'acides; par MM. *François Mathey* et *Jean Bensoam*. 1569
— Synthèse d'éthers-oxydes allyliques de tert-butylphénols, importance de la base utilisée; par MM. *Christian Derappe* et *Richard Rips*. 1573
— Temps de relaxation spin-réseau et temps de corrélation de rotation de quelques bromures aliphatiques; par MM. *Robert Sempère* et *Jean F. Regnier*...................... 1587
— Étude des [1]-benzothiéno-[3.2-*d*] pyrimidines; par M. *Max Robba*, M[me] *Paulette Touzot* et M[lle] *Rose-Marie Riquelme*........ 1591
— Réactions diastéréogènes dans la série du benzène chrome tricarbonyle; par MM. *Bernard Gautheron, Jack Besançon* et M[lle] *Annie Card*.................................... 1595
— Influence de la structure des constituants des micelles cationiques sur leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrolyse alcaline de l'acétate et du laurate de *p*-nitrophényle; par M. *Gilbert Meyer*.................... 1599
— Transposition chromone-coumarine : passage de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 à l'azido-4 coumarine; par MM. *Marc Payard, Jacques Couquelet* et *Alain Paturet*. 1603
— Transformations thermiques du photooxyde d'anthracène; par M. *Jean Rigaudy*, M[me] *Joële Baranne-Lafont*, MM. *Michel Moreau* et *Nguyen Kim Cuong*.................... 1607
— Contribution à l'étude du naphto-[2.3-*b*] furanne et de son analogue sélénié le naphto-[2.3-*b*] sélénophène; par MM. *Paul Cagniant, Gilbert Kirsch* et *Patrick Legendre*.......... 1629
— Additions de cuprates aux systèmes alléniques activés; par MM. *Karim Koosha, Jacques Berlan* et M[lle] *Marie-Louise Capmau*. 1633
— Dérivés allyliques de l'étain. Isomérisation par les solvants donneurs d'électrons; par M[me] *Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine* et M. *Paul Cadiot*........................... 1637
— Méthode de préparation de β-nitrostyrènes β-substitués par action du peroxyde d'azote sur des styrènes porteurs d'un groupement électroattracteur sur leur carbone β, sur les chalcones et les bis-benzylidène-acétones; par MM. *Jean-Christophe Doré* et *Claude Viel*.................................... 1641
— Comportement d'organométalliques α-éthyléniques et de lithiens saturés vis-à-vis de carbures R—C≡CH et R—CH=CH—C≡CH; par M[lle] *Françoise Bernadou*, M. *Bernard Mauzé* et M[me] *Léone Miginiac*............ 1645

Pages

— Réaction de Réformatsky sur le succinimide et un monoamide monoester de l'acide succinique : préparation des pyrrolidinones substituées; par M[mes] *Slavka Pavlov, Danica Stefanović* et M. *Vladimir Arsenijević*..... 1649
— Nitration de dérivés stilbéniques α-substitués et styréniques β-substitués par le peroxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de composés nitrés α, β-substitués; par MM. *Jean-Christophe Doré* et *Claude Viel*. 1675
— Configuration et conformation d'une série de β-diols secondaires tertiaires, et des spirométhyl-2 dioxannes-1.3 correspondants; par M. *Roger Cantagrel* et M[me] *Yvette Maroni-Barnaud*................................ 1679
— Action des organomagnésiens aliphatiques sur la thiopivalophénone; par M. *Michel Dagonneau*.................................. 1683
— Sur le thiocyanate de triphényl-2.4.6 phényle; par M. *Mir Hedayatullah*, M[lle] *Thérèse Bouvet* et M. *Léon Denivelle*........ 1687
— Coupures thermiques du type rétro-Diels et Alder. Préparation du α-méthylène-oxétanne; par MM. *Jany Haslouin* et *Francis Rouessac*................................ 1691
— Influence de la structure sur la formation et l'évolution des ions α-cétocarbéniums; par M. *Jean-Pierre Bégué* et M[lle] *Danièle Bonnet*. 1695
— Étude de la télomérisation du styrène et des chloroéthanes par catalyse redox; par MM. *Jean-Pierre Rabat* et *Jean-Louis Vernet*..................................... 1699
— Sur la biogenèse des alcaloïdes indoliques du groupe de l'ellipticine; par MM. *Pierre Potier* et *Maurice-Marie Janot*............ 1727
— Stéréochimie dans la série des ferrocénylcyclohexénones α et β disubstituées : détermination des configurations absolues par filiation chimique, et des puretés optiques par la méthode de dilution isotopique; par MM. *Hervé des Abbayes* et *René Dabard*.. 1763
— Sur la structure du pectorolide, nouvelle lactone sesquiterpénique isolée du *Vernonia pectoralis* Baker, Composées; par MM. *Bernard Mompon, Chi-Man Ho* et *Raoul Toubiana*................................ 1799
— Nouvelles données sur la silylation de nitriles; synthèse et propriétés de N-trialkylsilyldiphénylcétènimines; par MM. *Jean-Paul Llonch* et *Émile Frainnet*........... 1803
— Action du *n*-butyllithium sur quelques dialkyl et bis-diméthylamido phosphates de benzyle substitué. Réarrangement phosphate-phosphonate; par MM. *Georges Sturtz* et *Bernard Corbel*......................... 1807

CATALYSE ORGANIQUE. — Oxydation du benzène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène; par MM. *Jean-Eugène Germain* et *Robert Laugier*............... 371
— Hydrogénolyse du butane sur platine-alumine; par M[mes] *Ginette Leclercq, Janine Trochet* et M. *Raymond Maurel*........... 1353

CHIMIE DE COORDINATION. — Contribution à l'étude stéréochimique de dioxodifluorocomplexes moléculaires du molybdène VI et du tungstène VI à l'aide de la résonance magnétique nucléaire (^{19}F); par MM. *René Kergoat, Jean-Yves Calves, Jacques-E. Guerchais* et *Michel Lenzi*.................... 57

Pages

— Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. Forme possible des intermédiaires; par MM. *Jean-Pierre Soufflet*, *Dominique Commereuc* et *Yves Chauvin*..... 169
— Caractéristiques électroniques de complexes bromés du nickel (II) et du cobalt (II) obtenus à partir de deux coordinats isomères en série imidazolique; par Mlle *Nadia Kheddar*, MM. *André Samat*, *Robert Guglielmetti* et *Jacques-Émile Guerchais*.................. 653
— Contribution à l'étude des complexes de Pd (II) et de l'histamine; par Mme *Suzanne Valladas-Dubois* et Mlle *Michèle Cain*........ 1003
— Complexes dinucléaires d^8 des métaux de transition : nouvelle voie de synthèse des dérivés $[Rh^{I}Cl(CO)PZ_3]_2$; par MM. *André Maisonnat*, *Philippe Kalck* et *René Poilblanc*. 1263
— Structure cristalline et moléculaire du dioxofluoro (dipyridyle) vanadium (V) $[VO_2F(bpy)]$; par MM. *Anthony J. Edwards*, *David R. Slim*, *Jean Sala-Pala* et *Jacques-E. Guerchais*.............................. 1377
— Spectrographie de résonance magnétique nucléaire et stabilités relatives des complexes formés par les halogénoboranes et les halogénures mixtes de bore avec la triméthylphosphine; par MM. *Jean-Pierre Laussac*, *Gérard Jugie*, *Jean-Pierre Laurent* et *Fernand Gallais*. 1497

Chimie biologique

— Analyse conformationnelle de l'hormone hypothalamique TRF par résonance magnétique nucléaire; par MM. *Jean-Claude Boilot*, *Bernard Clin*, Mlle *Anne-Marie Bellocq* et M. *Bernard Lemanceau*................... 217
— Préparation de carboxyméthylmannanes hydrosolubles; par Mme *Nicole Desveaux* et M. *François Percheron*.................... 355
— Régulation par retro-inhibition de la phénylalanineammonialyse par les acides cinnamiques *cis* et *trans*; par M. *Bernard Monties*....... 1767

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE. — Identification des aérosols produits par photolyse en présence d'anhydride sulfureux; par Mme *Yveline Bourbigot*, MM. *Jean Bricard*, *Guy Madelaine* et *Dominique Vigla*........................ 547

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

ABADIE (Albert). — Voir *Bonnet* (*Jacques*) et *divers* 515

ABBOUD (José-Luis) et Louis BELLON. — Contribution à l'étude du caractère basique des éthers-oxydes. Associations iode-éthers en solution 233

ACHARD (Jean-Claude). — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers* 995

— Voir *Pous* (*Olivier de*) et *divers* 763

AGKPO (Akissi) et Louis-René SOCHET. — Sur la ramification des chaînes dans l'oxydation de « haute pression » de l'hydrogène. Étude par résonance paramagnétique électronique des centres actifs radicalaires à l'origine du peroxyde d'hydrogène et du processus de ramification 631

AJOT (Hubert). — Voir *Courty* (*Philippe*) et *divers* 1147

ALBERT (Louis). — Voir *Pous* (*Olivier de*) et *divers* 763

ALCOUFFE (Guy). — Voir *Legros* (Mlle *Bernadette*) et *divers* 161

ALDAZ (Antonio). — Voir *Alquié* (Mlle *Anne-Marie*) et *divers* 1361

ALLARD (Mme Jean-Yves), née Michèle TILLET. — Voir *Cotrait* (*Michel*) et Mme *Michèle Allard* 1671

ALQUIÉ (Mlle Anne-Marie), MM. Antonio ALDAZ, Gilles CRÉPY et Claude LAMY. — Étude comparative des propriétés de catalyse électrochimique d'un bronze de tungstène au cobalt $Co_{0,01}WO_3$ et d'un trioxyde de tungstène $WO_{2,99}$ 1361

AMARIGLIO (Henri). — Voir *Pareja* (*Pierre*) et *divers* 1429, 1505

AMARIGLIO (Mme Henri), née Annie SIMON. — Voir *Pareja* (*Pierre*) et *divers*. 1429, 1505

AMAUDRUT (Jacques). — Voir *Viard* (*Bernard*) et *divers* 1279

ANDRIEU (Claude G.), Daniel PAQUER et Yves MOLLIER. — Position et intensité des bandes infrarouges ν(C=O) et ν(C=S) de cétones et de thiocétones en série cyclopropanique 927

ANGELO (Benjamin). — Synthèse directe d'acides β-cétoniques et des dérivés carbonylés correspondants 293

ANGELO (Jean d'). — Voir *Ficini* (Mlle *Jacqueline*) et M. *Jean d'Angelo* 803

— Voir *Ficini* (Mlle *Jacqueline*) et *divers* 883

ANSARA (Ibrahim). — Voir *Azandegbe* (*Eni*) et *divers* 1247

ARANDA (Mme Gérard), née Antoinette GABILLAULT. — Corrélation entre l'activité antihypertensive et la structure des 2 H-benzothiadiazine-1 . 2 . 4 dioxides-1 . 1. Analyse comparative des traitements paramétriques et topologiques 1301

MM. Pages

ARIGUIB (Mme Abdelmajid), née Najia KBIR et M. Henri GUÉRIN. — Sur les arséniates doubles alcalins-alcalino-terreux : Étude des systèmes Na_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O à 22°C 767

ARMAND (Joseph), Mme Line BOULARÈS et M. Pierre SOUCHAY. — Réduction électrochimique de dérivés du type $C_6H_5COCH(NHR)C_6H_5$ 97

— Id. de dérivés de la diphényl-1.3 propanedione-1.3. Préparation de cyclopropanediols-1.2 691

ARNAUD (Yves). — Voir *Charbonnier* (*François*) et *Yves Arnaud* 947

ARSENIJEVIĆ (Vladimir). — Voir *Pavlov* (Mme *Slavka*) et *divers* 1649

ASSASSA (Mme Ghazy), née Wafaa METWALLI, MM. Luc BEAUNIER, André DESESTRET, Michel FROMENT et Pierre GUIRALDENQ. — Sur l'étude de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux 823

AUBRY (André), Michel MARRAUD, Jean PROTAS et Jean NÉEL. — Détermination de la structure cristalline du N-acétyl-DL-pseudoleucyl-diméthylamide 579

— Id. du N-pivalyl-glycyl-isopropylamide... 1089

AUBRY (Jacques). — Voir *Brice* (*Jean-François*) et *divers* 1015, 1093

AUDEBERT (Roland). — Voir *Lafuma* (Mme *Françoise*) et *divers* 319

AUDUREAU (Joël), Michel FONTANILLE et Pierre SIGWALT. — Étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydrofuranne 53

AUGÉ (Mme Jean-Pierre), née Claudine ANIC. — Voir *Marchand* (*Joseph*) et *divers*. 1771

AUGER (Yves). — Voir *Fischer* (*Jean-Claude*) et *divers* 1579

AZANDEGBE (Eni), Ibrahim ANSARA et Jean-Louis SOUQUET. — Étude électrochimique de silicates alcalins liquides. Application au calcul des chaleurs de fusion des composés définis 1247

AZOU (Pierre). — Voir *Gantchenko* (*Vladimir*) et *divers* 563

B

BACHA (Abderrahman), Mmes Catherine CHATILLON-COLINET, Annick PERCHERON, MM. Jean-Claude MATHIEU et Jean-Claude ACHARD. — Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution de l'europium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini $EuSn_3$ 995

BACQUET (Mlle Cathy). — Voir *Villieras* (*Jean*) et *divers* 433

MM. Pages

BADOZ (Mme JACQUES), née JANINE LAMBLING et M. JEAN-CLAUDE BARDIN. — Détermination du coefficient de transfert de solvatation des anions par mesure de la force électromotrice de pile, dans le cas de deux solvants non miscibles 583

BAOUR (CHABANE), RAMDANE OUAHES et Mme HÉLÈNE SUQUET. — Décomposition thermique des complexes carbonato de chrome-II et d'alcalins 1795

BARANNE (Mme JOËLE) [Mme JEAN LAFONT]. — Voir *Rigaudy (Jean) et divers* 1607

BARBIER (MICHEL). — Voir *Métayer (Alain) et Michel Barbier* 201

BARDIN (JEAN-CLAUDE). — Voir *Badoz-Lambling (Mme Janine) et M. Jean-Claude Bardin* 583

BARDOLLE (JEAN). — Voir *Blaise (Bernard) et divers* 1227

— Voir *Dalirard (Gérard) et Jean Bardolle* 831

— Voir *Genty (Mlle Annick) et M. Jean Bardolle*. 269

BARET (PAUL). — Voir *Handel (Henri) et divers* 511

BARGAIN (MICHEL). — Voir *Martelli (Jacques) et divers* 523

BARGNOUX (PIERRE-JEAN), Mlle JOËLLE PARIS et Mme JOËLE COUQUELET. — Structure et réactivité d'esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques et d'analogues hétérocycliques. 1041

BARRANS (JEAN). — Voir *Lopez (Lucien) et Jean Barrans* 1211

— Voir *Mathis (Mme Raymonde) et divers* 649

BARRERE (MARCEL) et ROLAND BORGHI. — Cinétique chimique en milieu turbulent 137

BARRES (Mlle MARGUERITE), MM. JEAN-PIERRE REDOUTE, ROBERT ROMANETTI, HENRI TACHOIRE et CLAUDE ZAHRA. — Calorimétrie des complexes en solution 363

BARRIOL (JEAN). — Voir *Boyer-Donzelot (Mme Michelle) et M. Jean Barriol* 1085

— Voir *Cartier (Alain) et Jean Barriol* 387

— Voir *Demaison (Jean) et divers* 967

BARTHELAT (Mme JEAN-CLAUDE), née MICHÈLE GRAS. — Voir *Mathis (Mme Raymonde) et divers* 649

BASSELIER (JEAN-JACQUES), FRANÇOIS CAUMARTIN, JEAN-PIERRE LE ROUX et JEAN-CLAUDE CHERTON. — Photoréarrangement de dérivés biphénylènecyclopentadiéniques 711

BASSERY (LOUIS). — Voir *Leroy (Christian) et divers* 1311

BASTICK (JACK). — Voir *Deflin (Michel) et divers* 623

BASTIDE (JEAN), NAGUI EL GHANDOUR, OLIVIER HENRI-ROUSSEAU et JACQUES SOULIER. — Sens de la cycloaddition du diazométhane sur des cinnamates de méthyle diversement substitués 113

BASTIEN (GÉRARD). — Voir *Surzur (Jean-Marie) et divers* 289

BATAILLE (MICHEL) et JEAN LANDAIS. — Sur la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol : étude de l'effet d'ions communs sur cette réaction 1307

BAUDRU (Mlle MADELEINE). — Voir *Foucaud (André) et Mlle Madeleine Baudru* 301

BAUSSART (HERVÉ), MICHEL LE BRAS et JEAN-MARIE LEROY. — Préparation et étude des spinelles $M_{1-x}C_{2+x}O_4$ (M = Ni ou Cu), catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures 69

BAVAY (JEAN-CLAUDE) et GABRIEL TRIDOT. — Ionisations de l'acide osménique : application à la préparation des sels de baryum . 1025

BAVEREZ (MICHEL). — Voir *Deflin (Michel) et divers* 623

BAZIN (MARC). — Voir *Walrant (Paul) et divers*. 149

BEAUFILS (JEAN-PIERRE). — Voir *Grimblot (Jean) et divers* 331

BEAUNIER (LUC). — Voir *Assassa (Mme Wafaa) et divers* 823

BEAUPÈRE (DANIEL), JEAN-PAUL SEGUIN et JEAN-PIERRE DOUCET. — Basicité de cétones aromatiques α, β-insaturées 1123

BEAUVAIS (CLAUDE). — Voir *Vial (Fernand) et divers* 1441

BECKER (PIERRE). — Voir *Gillier-Pandraud (Mme Hélène) et divers* 411

BÉGUÉ (JEAN-PIERRE) et Mlle DANIÈLE BONNET. — Influence de la structure sur la formation et l'évolution des ions α-cétocarbéniums 1695

BELIN (PIERRE). — Voir *Carre (Bernard) et Pierre Belin* 1365

— Voir *Paris (Jacky) et Pierre Belin* 987

BELLEC (CHRISTIAN). — Voir *Souchay (Pierre) et divers* 1457

BELLOCQ (Mlle ANNE-MARIE). — Voir *Boilot (Jean-Claude) et divers* 217

BELLON (LOUIS). — Voir *Abboud (José-Luis) et Louis Bellon* 233

BEN-AÏM (ROGER I.). — Voir *Schmitz (Patrice) et divers* 1541

— Voir *Vandamme (Roger) et Roger I. Ben-Aïm*. 1239

BENOIT (HENRI). — Voir *Haeringer (Arnaud) et divers* 1711

BENOIT (JEAN-MARC) et JEAN-CLAUDE COLSON. — Étude cinétique de la sulfuration du vanadium sous pression de sulfure d'hydrogène ou de vapeur de soufre 367

BENSIMON (YVES) et EUGÈNE UCCIANI. — Préparation de chlorures allyliques à partir d'alcools allyliques sans transposition 683

BENSOAM (JEAN). — Voir *Mathey (François) et Jean Bensoam* 1569

BERGE (PHILIPPE) et PIERRE SAINT-PAUL. — Action de l'hydrogène sur l'oxydation des aciers dans l'eau et les solutions alcalines à haute température 1747

BERJOAN (RENÉ). — Voir *Traverse (Jean-Pierre) et René Berjoan* 1167

BERLAN (JACQUES). — Voir *Koosha (Karim) et divers* 1633

BERNADOU (Mlle FRANÇOISE), M. BERNARD MAUZÉ et Mme LÉONE MIGINIAC. — Comportement d'organométalliques α-éthyléniques et de lithiens saturés vis-à-vis de carbures R—C≡CH et R—CH=CH—C≡CH. 1645

BERNARD (DANIEL). — Voir *Burgada (Ramon) et divers* 297

BERNARD (JEAN) et Mme FRANÇOISE NGUYEN MINH HOANG. — Étude par radiocristallographie et spectroscopie infrarouge du système constitué par le molybdate de sodium et le molybdate de chrome 13

BERNARD (JEAN-POL), ANDRÉ DE HAAN et HENRI VAN DER POORTEN. — Anions non oxygénés du soufre dans l'eutectique LiCl—KCl fondu 587

MM. Pages

BERNIER (JEAN-CLAUDE). — Voir *Parant* (Mme *Colette*) et *divers* 495

BERTHELOT (MICHEL) et CHRISTIAN LAURENCE. — Effet de substituant sur les vibrateurs ν (OH) et ν (CO) des acides phénylacétiques et ν (COO^-) des phénylacétates de potassium 979

BERTHOU (JEAN). — Voir *Lepicard* (Mme *Geneviève*) et *divers* 575

BERTRAND (CHARLES). — Voir *Guillaumon* (*Jean-Claude*) et *divers* 1111

BES (RENÉ). — Voir *Lacoste* (*Germain*) et *divers*. 189

BESANÇON (JACK). — Voir *Gautheron* (*Bernard*) et *divers* 1595

BESSIÈRE (JEAN-MARIE), HENRI CHRISTOL et Mlle ZAHRA VOSSOUGH. — Photoisomérisation de quelques époxycétones bicycliques 307

BESSIS (ANDRÉ). — Voir *Vialaret* (*Pierre*) et *divers* 1255

BICHON (JEAN), MICHEL DANOT et JEAN ROUXEL. — Systématique structurale pour les séries d'intercalaires M_xTiS_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 1283

BILLY (MICHEL) et MICHEL BROSSARD. — Le diimidogermane $Ge(NH)_2$ 859

BILLY (MICHEL) et BERNARD TEYSSEDRE. — Corrosion du nitrure de hafnium, HfN par l'oxygène 421

BISCONDI (MICHEL). — Voir *Le Coze* (*Jean*) et *divers* 479, 935

BIZOT (DANIEL). — Voir *Chassaing* (*Jean*) et *Daniel Bizot* 679

BLAIS (JEAN-CLAUDE) et MAURICE COTTIN. — Ionisation positive du mono et du dichlorure de soufre par impact électronique 919

BLAISE (BERNARD), Mlle ANNICK GENTY et M. JEAN BARDOLLE. — Étude de l'influence de l'orientation cristalline du métal et de la pression partielle de gaz sulfurant sur la formation de germes de sulfure de fer 1227

BLANC (MARIUS). — Les produits de la combustion du diamant 787

BLOCH (JEAN-MICHEL). — Voir *Wilhelm* (*Jean-Claude*) et *Jean-Michel Bloch* 1481

BLOCH (Mme SIMON), née SUZANNE DANAN, MM. FRANÇOIS RAULIN, GÉRARD TOUPANCE et RENÉ BUVET. — Étude de la décomposition du malodinitrile en solution aqueuse alcaline 915

BOCH (PHILIPPE). — Voir *Fargeot* (*Dominique*) et *divers* 639

BOCQUILLON (Mme BERNARD), née GENEVIÈVE MONRIGAL, Mme CHRISTIANE LORIERS-SUSSE, MM. MICHEL DELLALIAN et JEAN LORIERS. — Nouvelles transformations polymorphiques et diagramme de phase sous pression du disilicate de thulium $Tm_2Si_2O_7$ 543

BODIOT (DANIEL). — Voir *Mollet* (*Louis*) et *divers* 1413

BODOT (HUBERT). — Voir *Pizzala* (*Louis*) et *Hubert Bodot* 1267

BOILOT (JEAN-CLAUDE), BERNARD CLIN, Mlle ANNE-MARIE BELLOCQ et M. BERNARD LEMANCEAU. — Analyse conformationnelle de l'hormone hypothalamique TRF par résonance magnétique nucléaire .. 217

BOIS (Mme GUY), née CLAUDETTE DOUCET. — Voir *Gillier-Pandraud* (Mme *Hélène*) et *divers*. 411

MM. Pages

BOIVIN (JEAN-CLAUDE), DANIEL THOMAS et GABRIEL TRIDOT. — Détermination des phases solides du système oxyde de bismuth-oxyde de cuivre : Domaines de stabilité et étude radiocristallographique 1105

BONEL (GILBERT). — Voir *Labarthe* (*Jean-Claude*) et *divers* 1175

BONNET (Mlle DANIÈLE). — Voir *Bégué* (*Jean-Pierre*) et Mlle *Danièle Bonnet* 1695

BONNET (JACQUES), ALBERT ABADIE et ALAIN VERDIER. — Étude conformationnelle par dipolmétrie et spectrophotométrie infrarouge d'α-aminocétones 515

BONNIN (ANDRÉ), ANTOINE HARDY et EMMANUEL GARNIER. — Préparation et structure cristalline de la variété β du chromate double de fer et de rubidium anhydre, composé de la série $M^IM^{III}(XO_4)_2$ 1381

BONNIOL (ALAIN). — Voir *Vicles* (*Pierre*) et *Alain Bonniol* 1769

BOODTS (JULIEN F. C.) et WALDEMAR SAFFIOTI. — Détermination des constantes de dissociation opérationnelle de l'ériochrome cyanine R en fonction de la force ionique 755

BOOS (JEAN-YVES). — Voir *Wyjadlowski* (*Thadée*) et *divers* 383

BOREL (Mlle MARIE-MADELEINE) et Mme MARIANNICK LEDESERT. — Étude radiocristallographique du thioacétate de potassium. 181

BORGHI (ROLAND). — Voir *Barrere* (*Marcel*) et *Roland Borghi* 137

BORRELLY (RENÉ). — Voir *Guichon* (*Gilbert*) et *divers* 1751

BORY (Mme JOSEPH), née SONIA PERELMAN, MM. ROBERT LETT, BERNARD MOREAU et Mlle ANDRÉE MARQUET. — Stéréochimie et mécanisme de l'halogénation des sulfoxydes cycliques 1323

BOSIO (LOUIS), Mme JANINE BRUNEAUX-POULLE, MM. ANDRÉ DEFRAIN et MICHEL DUPONT. — Détermination du réseau cristallin du toluène α 1667

BOST (PIERRE-ÉTIENNE). — Voir *Julia* (*Marc*) et *Pierre-Étienne Bost* 1195

BOTREL (ALAIN). — Calcul des moments dipolaires à l'aide de la méthode de Hückel généralisée 339

BOTREL (ALAIN) et CLAUDE-ROGER GUÉRILLOT. — Sur les paramètres de l'oxygène en méthode de Hückel généralisée 839

— Calcul de l'énergie de solvatation dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. Application à l'étude de l'influence de la substitution sur les constantes de dissociation des acides benzoïques substitués 1663

BOUANANI (HOSSAÏNE) et JOSÉ GAYOSO. — Sur la nature des états excités intervenant dans les réactions photochimiques de l'α-pyrone, de la γ-pyrone, de la coumarine et de la chromone 399

BOUAZIZ (ROGER). — Voir *Garrault* (*Christian*) et *divers* 417

BOUCEKKINE (ABDOU). — Voir *Gayoso* (*José*) et *divers* 257

BOUCHY (ALAIN). — Voir *Demaison* (*Jean*) et *divers* 967

BOU KARAM (ÉLIAS). — Voir *Verdier* (*Edgar*) et *divers* 467

MM. Pages

BOULARÈS (Mme HABIB), née LINE POINSIGNON. — Voir *Armand (Joseph)* et *divers*. 97, 691

BOURBIGOT (Mme JEAN), née YVELINE DAIX, MM. JEAN BRICARD, GUY MADELAINE et DOMINIQUE VIGLA. — Identification des aérosols produits par photolyse en présence d'anhydride sulfureux 547

BOURGAIN (Mlle MONIQUE), MM. JEAN VILLIERAS et JEAN F. NORMANT. — Sur quelques aspects de la réactivité des homocuprates dissymétriques 1477

BOURGUIGNON (JEAN), JEAN-CLAUDE DELAHAYE, GUY QUEGUINER et PAUL PASTOUR. — Synthèses d'oximes, d'amides, de nitriles et d'amines thiophéniques et étude de l'isomérisation de quelques oximes 871

BOURLANGE (Mlle CHRISTIANE). — Voir *Petit (Georges)* et Mlle *Christiane Bourlange* .. 1485

BOUTIGUE (Mlle MARIE-HÉLÈNE) et Mme ROSE JACQUESY. — Réactions du borocyanohydrure. Réduction de mono et dicétones stéroïdes saturées 437

BOUVET (Mlle THÉRÈSE). — Voir *Hedayatullah (Mir)* et *divers* 1687

BOYER (Mme PIERRE), née MICHELLE DONZELOT et M. JEAN BARRIOL. — Essai d'interprétation des données expérimentales de la dispersion optique des substances organiques. 1085

BRAULT (JEAN-FRANÇOIS). — Voir *Chabrier (Pierre)* et *Jean-François Brault* 1135

BREGEON (BERNARD). — Sur le comportement polarographique du peroxyde d'hydrogène en présence de certains cations 1433

BREUIL (Mme MICHEL), née HÉLÈNE DERVIEUX. — Voir *Wilbert (Yves)* et *divers* 1723

BRICARD (ALAIN), NICOLAS EUSTATHOPOULOS, JEAN-CHARLES JOUD et PIERRE DESRÉ. — Tension superficielle de l'alliage liquide Ag-Cu par la méthode de la goutte posée 1613

BRICARD (JEAN). — Voir *Bourbigot* (Mme *Yveline*) et *divers* 547

BRICE (JEAN-FRANÇOIS), JEAN-PIERRE MOTTE et JACQUES AUBRY. — Préparation et propriétés d'un hydruronitrure de lithium : Li_4NH 1015

— Sur deux hydruronitrures mettant en jeu un métal II A : Ca_2NH, Ba_2NH 1093

BRION (JEAN). — Voir *Malicet (Jacques)* et *divers* 991

BRION (JEAN), JACQUES MALICET et HENRI GUENEBAUT. — Analyse rotationnelle de la bande (0, 2) de la transition $C\ ^2\Pi—X\ ^2\Pi$ du radical P_2^+ 471

— Analyse d'un nouveau système électronique du radical P_2^+ 551

BROSSARD (MICHEL). — Voir *Billy (Michel)* et *Michel Brossard* 859

BROUSSIER (ROLAND). — Voir *Gautheron (Bernard)* et *Roland Broussier* 895

BRUNEAUX (Mme MICHEL), née JANINE POULLE. — Voir *Bosio (Louis)* et *divers* ... 1667

BRUNELLE (JEAN-PIERRE) et ANDRÉ SUGIER. — Étude du dépôt des métaux des groupes 7 *a*, 8, 1 *b* et 2 *b* sur alumine, silice ou silice-alumine 1545

BRUNET (JEAN-JACQUES), BERNARD FIXARI et PAUL CAUBÈRE. — Réactions d'élimination-addition sur les halo-1 cyclènes 1045

MM. Pages

BRUNET (Mme PIERRE), née CHRISTIANE LEFORT. — Voir *Mergault (Pierre)* et Mme *Christiane Brunet-Lefort* 29

BRUSON (ALAIN). — Voir *Fléchon (Jean)* et *Alain Bruson* 1155

BUJADOUX (KAREL). — Voir *Herbeuval* (Mme *Évelyne*) et *divers* 1659

BURDIN (ANDRÉ), JACQUES MESPLÈDE et MAURICE PORTHAULT. — Réalisation et étude d'une électrode à membrane liquide sensible aux ions Cu^{2+} 65

— Étude des chlorocomplexes du cadmium II et du zinc II en milieu eau-HMPT à l'aide d'électrodes sélectives d'ions 173

BURGADA (RAMON), DANIEL BERNARD et CLAUDE LAURENÇO. — Attaque nucléophile sur le phosphore pentacoordiné. Formation de composés hexacoordinés à liaison P—H ... 297

BUVET (RENÉ). — Voir *Bloch* (Mme *Suzanne*) et *divers* 915

C

CACHAU-HERREILLAT (Mlle DANIELLE). — Voir *Moret (Jacques)* et *divers* 677

CADET (JEAN) et ROBERT TÉOULE. — Site d'attaque du radical hydroxyle sur le cycle pyrimidique. Peroxydes de thymine et de thymidine 1743

CADIOT (PAUL). — Voir *Matarasso-Tchiroukhine* (Mme *Élisabeth*) et M. *Paul Cadiot* .. 1637

CAGNIANT (PAUL), GILBERT KIRSCH et PATRICK LEGENDRE. — Contribution à l'étude du naphto-[2.3-*b*] furanne et de son analogue sélénié le naphto-[2.3-*b*] sélénophène 1629

CAGNIANT (PAUL), GILBERT KIRSCH et LOUIS PERRIN. — Contribution à l'étude du thiéno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne et de ses dérivés 1561

CAIN (Mlle MICHÈLE). — Voir *Valladas-Dubois* (Mme *Suzanne*) et Mlle *Michèle Cain* 1003

CALINAUD (PIERRE) et JACQUES GELAS. — Formyl-4 et acétyl-4 dioxolannes-1.3 : induction asymétrique; hydroxyalkyl-4 dioxolannes-1.3 : liaison hydrogène intra-moléculaire 1139

CALMON (JEAN-PIERRE). — Voir *Calmon* (Mme *Michelle*) et M. *Jean-Pierre Calmon* ... 197

CALMON (Mme JEAN-PIERRE), née MICHELLE CHIROL et M. JEAN-PIERRE CALMON. — Hydrolyse d'une β-dicétone éthylénique catalysée par les amines : quelques résultats sur le mécanisme de la réaction de Knovenagel .. 197

CALVES (JEAN-YVES). — Voir *Kergoat (René)* et *divers* 57

CALZIA (JACQUES). — Expériences sur la transition déflagration-détonation dans les explosifs condensés 1397

CANDAU (Mme SAUVEUR), née FRANÇOISE DOLLAT et Mme JEANNE FRANÇOIS. — Étude des volumes spécifiques partiels de quelques polystyrènes ramifiés en solution dans le benzène 571

CANET (DANIEL). — Spectre RMN de la 2.5-diméthylpyrazine partiellement orientée dans un solvant nématique 315

— Spectre de résonance magnétique nucléaire en phase nématique et structure du paraxylène 807

MM. — Pages

CANTAGREL (Roger) et Mme Yvette MARONI-BARNAUD. — Configuration et conformation d'une série de β-diols secondaires tertiaires, et des spirométhyl-2 dioxannes-1.3 correspondants 1679
CAO XUAN CAN. — Voir *Jacquignon* (*Pierre*) et *divers* 699
CAPMAU (Mlle Marie-Louise). — Voir *Koosha* (*Karim*) et *divers* 1633
CARANONI (Mme Alain), née Claude LACASSAGNE. — Voir *Carbonnel* (Mme *Luce*) et *divers* 619
— Voir *Oddon* (*Yves*) et *divers* 61
CARBONNEL (Mme Luce). — Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et Mme *Luce Carbonnel* 1389
— Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et *divers* 455
CARBONNEL (Mme Luce), M. Jean-Claude ROSSO et Mme Claude CARANONI. — A propos d'une nouvelle variété d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates cubiques : le système binaire eau-pyrrolidine. 619
CARD (Mlle Annie). — Voir *Gautheron* (*Bernard*) et *divers* 1595
CARRE (Bernard) et Pierre BELIN. — Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le diméthylformamide (DMF) en présence de donneurs de protons 1365
CARRIÉ (Robert). — Voir *Martelli* (*Jacques*) et *divers* 523
CARTIER (Alain) et Jean BARRIOL. — Analyse de la distribution locale dans un alliage métallique binaire 387
CASANOVA (Joseph) et Bernard WAEGELL. Décomposition de la tosylhydrazone de la spiro (11.2) tétradécanone-2 891
CASTELLONÈSE (Paul), Guy LAUNAY et Pierre-Camille LACAZE. — Effet de nivellement des potentiels d'oxydoréduction des couples I_2/I_3^- et I_3^-/I^- en milieu anhydride sulfureux liquide 1735
CASTRO (René). — Voir *Gelas* (*Bernard de*) et *divers* 1707
CAUBÈRE (Paul). — Voir *Brunet* (*Jean-Jacques*) et *divers* 1045
— Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers* 407, 1171
CAULLET (Claude). — Voir *Libert* (*Michel*) et *Claude Caullet* 1073
CAUMARTIN (François). — Voir *Basselier* (*Jean-Jacques*) et *divers* 711
CAZAUX (Louis). — Voir *Vertut* (Mlle *Marie-Claire*) et *divers* 843
CAZAUX (Louis), Gérard CHASSAING et Jean RAYNAUD. — Moments dipolaires et analyse conformationnelle de β-dicétones α-chlorées 687
CEYSSON (Michel). — Voir *Michel* (*Alain*) et *divers* 1151
CHABRIER (Pierre). — Voir *Nguyen* (*Hoang-Phuong*) et *Pierre Chabrier* 799
— Voir *Nguyen Thanh* (*Thuong*) et *Pierre Chabrier* 213
CHABRIER (Pierre) et Jean-François BRAULT. — Nouvelle méthode de préparation des diesters cycliques de l'acide orthophosphorique 1135
CHACHATY (Claude). — Voir *Le Bail* (*Henri*) et *divers* 121
CHACHATY (Claude), Alain LABLACHE-COMBIER, Jean-Claude RONFARD-HARET et Claude LOUCHEUX. — Radicaux libres formés par addition d'hydrogène sur les vinylpyridines et leurs polymères. 535
CHAIGNEAU (Marcel). — Sur la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène en présence de quelques métaux 1625
— Voir *Paris* (*Michel*) et *divers* 205
CHAMBERLAIN (John). — Voir *Goulon* (*José*) et *divers* 907
CHAMPLON (Frédéric) et Jacques LUCAS. — Stabilisation de variétés cubiques de ZrF_4 par les oxydes de terres rares 1097
CHANTRY (George). — Voir *Goulon* (*José*) et *divers* 907
CHAPAT (Jean-Pierre). — Voir *Joyeux* (*Pierre*) et *divers* 723
CHARBONNIER (François) et Yves ARNAUD. — Étude par diffraction X et analyse thermique du malonate neutre d'ammonium 947
CHARPIN (Mme Jean), née Pierrette CORNEC. — Voir *Nierlich* (Mme *Martine*) et *divers* 1
CHASSAING (Gérard). — Voir *Cazaux* (*Louis*) et *divers* 687
— Voir *Vertut* (Mlle *Marie-Claire*) et *divers* ... 843
CHASSAING (Jean) et Daniel BIZOT. — Le système YF_3-TlF 679
CHASSEAU (Daniel), Jacques GAULTIER, Christian HAUW et Joël JAUD. — Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl-1 N-éthylbenzimidazolium, $(TCNQ)_2^-$, (Me-1 N-Et-Bz)$^+$ 661
— Structure cristalline du complexe tétracyanoquinodiméthane, diméthyl-1.2 N-éthylbenzimidazolium $(TCNQ)_2^-$ (Di-Me-1.2 N-Et-Bz)$^+$ 751
CHASSONNEAU (Mlle Marie-Annick). — Voir *Gallier* (*Jean*) et *divers* 1231
CHATILLON (Christian). — Voir *Perakis* (*Jean*) et *divers* 1357, 1513
CHATILLON (Mme Christian), née Catherine COLINET. — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers* 995
CHAUVIN (Philippe), Jean MOREL et Paul PASTOUR. — Synthèses en série hétérocyclique de furyl-, thiényi-, séléniényl- azoles. 1453
CHAUVIN (Yves). — Voir *Soufflet* (*Jean-Pierre*) et *divers* 169
CHAVIGNY DE LACHEVROTIÈRE (Mme Patrice), née Josette POPULU, MM. Jan SANDSTRÖM et Henri LUMBROSO. — Sur les conformations d'oxamides, thiooxamides, dithiooxamides et de thiooxamates d'éthyle. 1143
CHERTON (Jean-Claude). — Voir *Basselier* (*Jean-Jacques*) et *divers* 711
CHEVEREAU (Dominique). — Voir *Gras* (*Jean-Marie*) et *divers* 483
CHEVEREAU (Dominique), Jean-Marie GRAS et Bernard DUBOIS. — Phénomènes d'ordonnancement dans l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl. Détermination des températures critiques par diffraction des rayons X à haute température 643
CHEVRETON (Maurice). — Voir *Lallemand* (Mme *Monique*) et *divers* 1405
CHIDIACK (Henri). — Voir *Kirkiacharian* (*Berdj Serge*) et *Henri Chidiack* 795

MM. Pages

CHI-MAN HO. — Voir *Mompon* (*Bernard*) et *divers* ... 1799

CHIRON (ROBERT) et YVES GRAFF. — Réactions de γ-lactones d'énol avec des organomagnésiens ou en présence de chlorure d'aluminium ... 1207

CHIRON (ROBERT), PIERRE MAISONNEUVE et YVES GRAFF. — Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire d'amides esters et amides cétoniques : effets de l'allongement et de la substitution de la chaîne méthylénique. 105

CHOU (SITHAN), CHRISTIAN DAREMON et RENÉ RAMBAUD. — Butanolides α, γ-disubstitués : précisions sur un nouveau moyen d'accès aux stéréoisomères du diméthyl-2.4 butanolide ... 445

— Butanolides α, α, γ-trisubstitués : isolement et caractérisation des bromo-2 diméthyl-2.4 butanolides ... 1219

CHOUKROUN (ROBERT) et Mme DANIÈLE GERVAIS. — Les tétrakis (dialkylamino) zirconium $Zr(NR_2)_4$: Étude magnétique et magnétooptique ... 1235

CHRISTOL (HENRI). — Voir *Bessière* (*Jean-Marie*) et *divers* ... 307

CIOSMAK (Mme JACQUES), née DANIELLE GALLAND et Mme DENISE DELAFOSSE. — Écoulements comparés de l'hélium et de l'oxygène à travers le chromite de magnésium ... 815

CIZERON (GEORGES). — Voir *Clairet* (*Michel*) et *Georges Cizeron* ... 1655

— Voir *Dubois* (*Patrick*) et *Georges Cizeron* ... 559

CLAIRET (MICHEL) et GEORGES CIZERON. — Phénomènes caractérisant l'évolution structurale de l'alliage Fe-20 Ni-9 Co lors de la réversion effectuée à faible vitesse de chauffe. 1655

CLÉMENT (CLAUDE). — Voir *Stessin* (*Serge*) et *Claude Clément* ... 261

CLIN (BERNARD). — Voir *Boilot* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 217

CLIN (BERNARD) et BERNARD LEMANCEAU. — Étude par résonance magnétique nucléaire de l'interaction entre les dibenzacridines et le benzène ... 323

COHEN-ADAD (ROGER). — Voir *Sieprawski* (*Michel*) et *Roger Cohen-Adad* ... 1791

COLSON (JEAN-CLAUDE). — Voir *Benoit* (*Jean-Marc*) et *Jean-Claude Colson* ... 367

COMBET (SERGE). — Voir *Pislot* (*Jean-Marc*) et *Serge Combet* ... 491

COMBOURIEU (JEAN). — Voir *Poulet* (*Gilles*) et *divers* ... 463

COMMEREUC (DOMINIQUE). — Voir *Soufflet* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 169

CONDAT (MARC). — Voir *Le Blanc* (*Philippe*) et *divers* ... 1621

CONDAT (MARC) et MICHEL FAYARD. — Sur la dissociation de boucles de Frank hexagonales ... 45

CONDOM (ROGER), Mlle DANIÈLE DUVAL et M. ROMÉO EMILIOZZI. — Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde ... 303

CORBEL (BERNARD). — Voir *Sturtz* (*Georges*) et *Bernard Corbel* ... 1807

CORNET (MICHEL). — Voir *Gourmelon* (*Alain*) et *divers* ... 1651

CORNIER (GÉRARD). — Voir *Deflin* (*Michel*) et *divers* ... 623

MM. Pages

COSTE (JEAN-FRANÇOIS). — Technique du moussage, étendue au système liquide-liquide (phase aqueuse-phase huile) ... 615

COTRAIT (MICHEL) et Mme MICHÈLE ALLARD. — Structure cristalline de l'ester méthylique du dipeptide L-pyroglutamyl-L-histidine ... 1671

COTTIN (MAURICE). — Voir *Blais* (*Jean-Claude*) et *Maurice Cottin* ... 919

COUCHOT (PIERRE). — Voir *Perret* (*René*) et *Pierre Couchot* ... 85, 507

COULOMB (PIERRE), FRANÇOIS REYNAUD et ARMAND LASSERRE. — Pénétration utile dans un acier inoxydable austénitique, d'électrons accélérés sous une tension très élevée (1 500-2 500 kV) ... 41

COUQUELET (JACQUES). — Voir *Espinasse* (*Michel*) et *divers* ... 527

— Voir *Payard* (*Marc*) et *divers* ... 1603

COUQUELET (Mme JACQUES), née JOËLE BOCHTER. — Voir *Bargnoux* (*Pierre-Jean*) et *divers* ... 1041

COURRIER (RAYMOND). — Voir *Papadimitriou* (*Georges*) et *divers* ... 739

COURTOIS (ALAIN). — Voir *Malaman* (*Bernard*) et *divers* ... 665

COURTOIS (ALAIN), JEAN PROTAS, GÉRALD GUILLAUMET et PAUL CAUBÈRE. — Détermination de la structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-$[6.4.0.0^{2.7}]$ dodécatriène–2.4.6 ol-1 .. 407

— Id. du tricyclo-$[6.5.0.0^{2.7}]$ tridécatriène-2.4.6 ol-1 ... 1171

COURTOT (PIERRE) et JEAN-YVES LE GALL. — Coupure oxydante d'amines tertiaires. Nouvelles réactions avec formation de nitriles et d'acides carboxyliques ... 887

COURTY (PHILIPPE), HUBERT AJOT et BERNARD DELMON. — Molybdates de fer d'activité et de sélectivité supérieures pour l'oxydation du méthanol en formol ... 1147

COUSTURES (YVES). — Voir *Labarre* (Mme *Marie-Claire*) et M. *Yves Coustures* ... 133

CRÉPY (GILLES). — Voir *Alquié* (Mlle *Anne-Marie*) et *divers* ... 1361

CRESSON (PIERRE). — Addition d'alcools α-insaturés sur les acétyléniques activés. Sigmatropie (3-3) des adduits formés ... 1473

CROISY (Mme ALAIN), née MARTINE DELCEY. — Voir *Jacquignon* (*Pierre*) et Mme *Martine Croisy-Delcey* ... 955

CROZET (MICHEL-PIERRE). — Voir *Surzur* (*Jean-Marie*) et *divers* ... 289

CUCHE (Mlle CHRISTIANE). — Voir *Touboul* (*Marcel*) et Mlle *Christiane Cuche* ... 1191

CUGNAC (Mme ANNE DE) [Mme PIERRE PAILLIOTET], Mme MARIE-CLAUDE GADET et M. JACQUES POURADIER. — Potentiel redox du système sulfite-dithionate ... 1331

CUVIGNY (Mlle THÉRÈSE). — Voir *Larchevêque* (*Marc*) et Mlle *Thérèse Cuvigny* ... 209

D

DABARD (RENÉ). — Voir *Des Abbayes* (*Hervé*) et *René Dabard* ... 1763

DABESCAT (Mlle). — Voir *Duboudin* (Mme *Françoise*) et *divers* ... 1469

DA CUNHA BELO (MANUEL), GILLES REVEL et NOËL HILLERET. — Caractérisation des films de passivation formés à la surface des

MM. Pages

aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium 245

DAGONNEAU (MICHEL). — Action des organomagnésiens aliphatiques sur la thiopivalophénone 1683

DAGRON (CHRISTIAN). — Voir *Thevet* (Mlle *Françoise*) et *divers* 1787

DAIRE (MARC). — *Lehuédé* (*Patrice*) et *Marc Daire* 1011, 1783

DALICHAOUCH (Mlle SCHÉHÉRAZADE). — Voir *Mollet* (*Louis*) et *divers* 1413

DALIRARD (GÉRARD) et JEAN BARDOLLE. — Étude ellipsométrique de la formation de films minces d'oxyde à la surface de cristaux uniques et de polycristaux de niobium 831

DALMON (JEAN-ALAIN). — Voir *Déportes* (*Jacques*) et *divers* 1393

DAMIANO (JEAN-CLAUDE) et Mlle ANNE DIARA. — Addition 1-2 et 1-4 du réactif de Grignard sur la *cis*-cyclooctène-2 one-1 441

DANEYROLLE (CHARLES), JOSEPH SERPINET, MICHEL TROCCAZ et CHARLES EYRAUD. — Étude par analyse enthalpimétrique des transformations de phases superficielles de paraffines normales déposées sur des supports de chromatographie à base de silice 129

DANOT (MICHEL). — Voir *Bichon* (*Jean*) et *divers* 1283

DAREMON (CHRISTIAN). — Voir *Chou* (*Sithan*) et *divers* 445, 1219

DAVID (SERGE), JACQUES EUSTACHE et ANDRÉ LUBINEAU. — Enynyl- et diényléthers de sucres : intermédiaires possibles dans la synthèse d'oligosaccharides par cycloaddition 1465

DEBRUN (Mme JEAN-LUC), née DOMINIQUE LEJEUNE, Mlle MICHÈLE FRANÇOIS, MM. YVES GRILLET et HENRI GUÉRIN. — Adsorption de SO_2 entre 10^{-5} et 760 Torr sur divers adsorbants microporeux 971

DECHY (GÉRARD). — Voir *Valdelièvre* (*Marcel*) et *divers* 1179

DECHY (Mlle PASCALE). — Voir *Hamelin* (Mlle *Antoinette*) et Mlle *Pascale Dechy* 33

DECOCK (Mme PATRICK), née BRIGITTE LE RÉVÉREND, MM. MARC DURAND et PIERRE GOUDMAND. — Réarrangement du système bicyclique-(5.1.0) octadiénique-2.4 en milieu acide 1127

DECROIX (BERNARD). — Voir *Maletras* (*Charles*) et *divers* 1305

DEFLIN (MICHEL), GÉRARD CORNIER, MICHEL BAVEREZ et JACK BASTICK. — Étude par spectrométrie infrarouge des produits de chimisorption du toluène sur l'alumine 623

DEFRAIN (ANDRÉ). — Voir *Bosio* (*Louis*) et *divers* 1667

DEGRÈVE (LÉO). — Équation d'état de mélanges binaires de particules rigides, de symétrie sphérique en phase fluide. L'équation d'état 1537

— Id. Coefficient de compressibilité pour les rapports de rayons 1,1, 5/3 et 3 1575

DELAFOSSE (Mme MAURICE), née DENISE CAUCHOIS. — Voir *Ciosmak - Galland* (Mme *Danielle*) et Mme *Denise Delafosse* 185

DELAHAYE (JEAN-CLAUDE). — Voir *Bourguignon* (*Jean*) et *divers* 871

MM. Pages

DELETTRÉ (JEAN). — Voir *Lepicard* (Mme *Geneviève*) et *divers* 575, 657

DELHAES (PIERRE). — Voir *Kepper* (*Patrick de*) et *divers* 1369

DELLACHERIE (Mme JACQUES), née ÉDITH JOLY et M. JEAN NÉEL. — Synthèse et étude de la conformation de la poly-D-méthionyl L-méthionine 835

DELLALIAN (MICHEL). — Voir *Bocquillon* (Mme *Geneviève*) et *divers* 543

DELMAIRE (JEAN-PIERRE). — Voir *Le Brusq* (*Henri*) et *Jean-Pierre Delmaire*. 603, 779, 1449

DELMON (BERNARD). — Voir *Courty* (*Philippe*) et *divers* 1147

DEMAISON (JEAN), ALAIN BOUCHY, GEORGES ROUSSY et JEAN BARRIOL. — Détermination des coefficients de distorsion centrifuge de l'acrylonitrile 967

DEMARTY (MAURICE) et ÉRIC SELEGNY. — Méthode de mesure des coefficients phénoménologiques de membranes : valeurs de huit coefficients d'un système NaCl 0,1 N-membrane sulfonique 1549

DENES (GEORGES), GILLES FONTENEAU et JACQUES LUCAS. — Combinaisons nouvelles dans les systèmes UF_4-fluorures de terres rares 1553

DENIELOU (LUCIEN), JEAN-PIERRE PETITET et CHRISTOPHE TEQUI. — Détermination de la vitesse du son dans les chromate, molybdate et tungstate de sodium liquides 449

DENIVELLE (LÉON). — Voir *Hedayatullah* (*Mir*) et *divers* 863, 1687

DÉPORTES (CHARLES). — Voir *Pelloux* (*Albert*) et *divers* 241

DÉPORTES (JACQUES), JEAN-PAUL REBOUILLAT, ROGER DUTARTRE, JEAN-ALAIN DALMON et GUY ANTONIN MARTIN. — Étude de l'adsorption de l'hydrogène sur du fer divisé par mesure de l'aimantation à saturation 1393

DERAPPE (CHRISTIAN) et RICHARD RIPS. — Synthèse d'éthers-oxydes allyliques de tert-butylphénols, importance de la base utilisée. 1573

DEROO (DANIEL) et JACQUES GUITTON. — Étude de l'oxygène adsorbé sur une électrode de platine : cas où l'oxygène résulte de l'action d'un ion fortement oxydant sur l'eau 237

DES ABBAYES (HERVÉ) et RENÉ DABARD. — Stéréochimie dans la série des ferrocénylcyclohexénones α et β disubstituées : détermination des configurations absolues par filiation chimique, et des puretés optiques par la méthode de dilution isotopique 1763

DESCHANVRES (ALFRED). — Voir *Nouet* (*Gérard*) et *Alfred Deschanvres* 943

DESESTRET (ANDRÉ). — Voir *Assassa* (Mme *Wafaa*) et *divers* 823

DESGARDIN (GILBERT), JEAN-PAUL FAYOLLE et BERNARD RAVEAU. — Sur de nouveaux oxydes ternaires d'europium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » 1101

DESGARDIN (GILBERT), GÉRALD JEANNE et BERNARD RAVEAU. — Sur de nouveaux pyrochlores de bismuth et de cadmium $Cd_{2-\alpha}Bi_{\alpha}(Ta_{2-\alpha/3}Cd_{\alpha/3})O_7$ 851

DESRÉ (PIERRE). — Voir *Bricard* (*Alain*) et *divers* 1613

MM. Pages

— Voir *Rosen de Kurlat* (Mme *Marta*) et *divers*. 487, 567

DESSAUX (Mlle ODILE), Mme GHYSLAINE PICAVET-BERNARD et M. PIERRE GOUDMAND. — Sur le mécanisme de la réaction de l'azote activé sur l'acide azothydrique... 635

DESVEAUX (Mme NICOLE) et M. FRANÇOIS PERCHERON. — Préparation de carboxyméthylmannanes hydrosolubles............ 355

DESWARTE (STÉPHANE). — Voir *Souchay* (*Pierre*) et *divers*...................... 1457

DEVIENNE (F.-MARCEL) et JEAN-CLAUDE ROUSTAN. — Nouvelle méthode de détermination de la composition chimique d'un corps solide quelconque, en surface ou en profondeur. Application à l'analyse de la couche adsorbée............................ 923

DEVIN (CLAUDE). — Voir *Dubois* (*Claude*) et *Claude Devin*......................... 1017

— Voir *Viard* (*Bernard*) et *divers*........... 1279

DHERBOMEZ (Mme PIERRE), née NICOLE WALLET. — Voir *Wilbert* (*Yves*) et *divers*.. 1723

DIARA (Mlle ANNE). — Voir *Damiano* (*Jean-Claude*) et Mlle *Anne Diara*............. 441

DIMITROV (Mme OMOURTAGUE), née COLETTE FROIS. — Voir *Vialaret* (*Pierre*) et *divers*.... 1255

DORANGE (ANDRÉ), FRANÇOIS TONNARD et FRÉDÉRIC VENIEN. — Étude RMN d'aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3.... 1057

DORÉ (JEAN-CHRISTOPHE) et CLAUDE VIEL. — Méthode de préparation de β-nitrostyrènes β-substitués par action du peroxyde d'azote sur des styrènes porteurs d'un groupement électroattracteur sur leur carbone β, sur les chalcones et les bis-benzylidène-acétones... 1641

— Nitration de dérivés stilbéniques α-substitués et styréniques β-substitués par le peroxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de composés nitrés α, β-substitués.... 1675

DORVAL (PATRICK). — Voir *Le Nours* (*Henri*) et *divers*............................ 1703

DOUCET (JEAN-PIERRE). — Voir *Beaupère* (*Daniel*) et *divers*...................... 1123

DOUHERET (GÉRARD). — Recherche des conditions optimales de prévision des tensions interfaciales. Analyse des phénomènes de diffusion............................ 1739

— Voir *Moreau* (Mme *Colette*) et M. *Gérard Douheret*............................ 1493

DOUPEUX (HENRI) et JACQUES SIMONET. — Réduction électrochimique de dihalogénométhylènes cyclobutanes. Mise en évidence d'une mobilité anormale dans le cas d'un halogène vinylique........................ 101

DOURIS (JEAN). — Voir *Milano* (*Jean-Claude*) et *divers*............................ 899

DOUY (ANDRÉ). — Voir *Gervais* (Mme *Monique*) et *divers*............................ 391

DRACHE (MICHEL). — Voir *Vandorpe* (*Bernard*) et *divers*........................ 73

DRAPIER (Mlle ANNE-MARIE). — Voir *Munier* (*Roger L.*) et *divers*.................. 847, 1445

DRAPIER (JEAN-MARIE). — Voir *Viatour* (*Philippe*) et *divers*..................... 1251

DRUON (CHRISTIAN). — Voir *Tabourier* (*Pierre*) et *Christian Druon*.................. 1425

DUBOIS (BERNARD). — Voir *Chevereau* (*Dominique*) et *divers*...................... 643

— Voir *Gras* (*Jean-Marie*) et *divers*.......... 483

— Voir *Vandorpe* (*Bernard*) et *divers*........ 73

DUBOIS (CLAUDE) et CLAUDE DEVIN. — Étude des systèmes binaires formés, d'une part, par le chlorure de nitrosyle, et d'autre part, par le trichlorosilane, le méthyltrichlorosilane ou l'hexachlorodisilane............. 1017

DUBOTS (PATRICK) et GEORGES CIZERON. — Comportement mécanique des solutions solides de symétrie cubique centrée, obtenues par addition limitée de titane au fer........... 559

DUBOUDIN (JEAN-GEORGES) et BERNARD JOUSSEAUME. — Addition de bromures d'arylmagnésium aux composés acétyléniques disubstitués, en présence de dichloro-bis (triphénylphosphine) nickel.................. 1421

DUBOUDIN (Mme GEORGES), née FRANÇOISE BERLIN, MM. ÉMILE FRAINNET, GÉRARD VINÇON et Mlle DABESCAT. — Synthèse et nouveau type de transposition d'hydroxylamines disiliciées........................ 1469

DUHAMEL (PIERRE), Mme LUCETTE DUHAMEL et M. PATRICE SIRET. — Alkyl-1 formyl-2 azétidine, pyrrolidine et pipéridine; aminals et énamines dérivés.............. 519

— Action de N, N'-dialkylamino-1.2 éthanes sur les aldéhydes et les cétones α-substitués : formation d'aminals cycliques et de tétrahydropyrazines............................ 1319

DUHAMEL (Mme PIERRE), née LUCETTE CHAIDRON. — Voir *Duhamel* (*Pierre*) et *divers*.............................. 519, 1319

DUMOULARD (JEAN-PIERRE) et ROGER PERROT. — Comportement de quelques carbonates métalliques à l'égard du chlorure de nitrolyse et de l'oxyde d'azote (IV)........ 1417

DUPONT (MICHEL). — Voir *Bosio* (*Louis*) et *divers*................................ 1667

DUPONT (RÉGIS). — Voir *Rigaudy* (*Jean*) et *divers*................................ 1215

DUPUY (CLAUDE). — Voir *Surzur* (*Jean-Marie*) et *divers*............................ 289

DURAND (BERNARD), JACQUES M. PÂRIS et RENÉ A. PÂRIS. — Sur l'obtention de titanates de cobalt de structure spinelle lacunaire par réaction d'échange.................. 1557

DURAND (MARC). — Voir *Decock-Le Révérend* (Mme *Brigitte*) et *divers*................ 1127

DURAND (PHILIPPE). — Voir *Tropis* (*Michel*) et *Philippe Durand*..................... 1775

DURIF (ANDRÉ). — Voir *Masse* (*René*) et *André Durif*............................... 1029

DUTARTRE (ROGER). — Voir *Déportes* (*Jacques*) et *divers*........................ 1393

DUVAL (Mlle DANIÈLE). — Voir *Condom* (*Roger*) et *divers*............................ 303

E

EDWARDS (ANTHONY J.), DAVID R. SLIM, JEAN SALA-PALA et JACQUES-E. GUERCHAIS. — Structure cristalline et moléculaire du dioxofluoro (dipyridyle) vanadium (V) [VO_2F (bpy)]............................ 1377

EL GHANDOUR (MOHAMED F.) et PIERRE PERROT. — Relations activité-composition dans les mélanges fondus PbO-PbF_2........ 413

EL GHANDOUR (NAGUI). — Voir *Bastide* (*Jean*) et *divers*........................ 113

ELGUERO (JOSÉ). — Voir *Mignonac-Mondon* (Mme *Sylviane*) et *divers*................ 1533

MM. Pages

ELKIK (Élias) et Mme Michèle IMBEAUX-OUDOTTE. — Réaction des énamino-cétones et esters fluorés avec les organomagnésiens.. 1203
EMILIOZZI (Roméo). — Voir *Condom (Roger) et divers* ... 303
ÉON (Claude), Claude POMMIER et Georges GUIOCHON. — Détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans un système ternaire par chromatographie gaz-liquide... 1337
EPELBOIN (Israël), Claude GABRIELLI, Michel KEDDAM et Hisasi TAKENOUTI. — Impédance du système à états stationnaires multiples : activation-passivation du fer en milieu acide ... 145
ESPINASSE (Michel), Jacques COUQUELET et Mlle Joëlle PARIS. — Application de la réaction d'aminométhylation aux acides benzohydroxamiques ... 527
EUSTACHE (Jacques). — Voir *David (Serge) et divers* ... 1465
EUSTATHOPOULOS (Nicolas). — Voir *Bricard (Alain) et divers* ... 1613
EYRAUD (Charles). — Voir *Daneyrolle (Charles) et divers* ... 129

F

FABRY (Pierre). — Voir *Pelloux (Albert) et divers* ... 241
FAIVRE (Mlle Brigitte). — Voir *Munier (Roger L.) et divers* ... 847, 1445
FARGEOT (Dominique), Jean-Claude GLANDUS, Jacques VERGNOL, Jean-Pierre VILLAIN et Philippe BOCH. — Variation des constantes élastiques d'alliages cuivre-aluminium en fonction de la teneur en soluté. 639
FATSCHER (Michel) et Jean-Maurice VERGNAUD. — Chromatographie en phase gazeuse. Nouvelle méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur (Backflushing) et un gradient longitudinal positif de température dont la vitesse de croissance est constante ... 1617
FAURIE (Jean-Pierre). — Voir *Restituito (Mme Françoise) et M. Jean-Pierre Faurie* 783
— Voir *Vinson (Jean-Marc) et Jean-Pierre Faurie* ... 1183
FAYARD (Michel). — Voir *Condat (Marc) et Michel Fayard* ... 45
— Voir *Le Blanc (Philippe) et divers* ... 1621
FAYE (Jean-Charles). — Voir *Le Goffic (François) et divers* ... 1327
FAYET (Jean-Pierre). — Voir *Vertut (Mlle Marie-Claire) et divers* ... 843
FAYOLLE (Jean-Paul). — Voir *Desgardin (Gilbert) et divers* ... 1101
FICINI (Mlle Jacqueline) et M. Jean d'ANGELO. — Énamination et acylation de la Δ^{1-9}-octalone-2 par les ynamines ... 803
FICINI (Mlle Jacqueline), Jean d'ANGELO et Gilbert REVIAL. — Alcoylation régiospécifique de décalones *cis* et *trans* ... 883
FIGLARZ (Michel). — Voir *Guenot (Jean) et divers* ... 89
FILLEUX (Mme Pierre), née Marie-Louise BLANCHARD et Mlle Bianca TCHOUBAR. — Recherches sur les rotations empêchées. Effets de sels alcalins sur la structure électronique de la N, N-diméthylaminovinylcétone $[(CH_3)_2N\text{—}CH{=}CH\text{—}CO\text{—}CH_3]$ en solution méthanolique ... 707
FISCHER (Jean-Claude), Yves AUGER et Michel WARTEL. — Oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le nitrométhane ... 1579
FIXARI (Bernard). — Voir *Brunet (Jean-Jacques) et divers* ... 1045
FLAHAUT (Jean). — Voir *Pardo (Mme Marie-Paule) et divers* ... 599
FLÉCHON (Jean) et Alain BRUSON. — Évolution des surfaces spécifiques des dépôts chimiques de nickel-phosphore ... 1155
FLEMING (John). — Voir *Goulon (José) et divers* ... 907
FOCT (Jacques). — Étude par spectrométrie Mössbauer de la distribution des interstitiels dans le nitrure de fer hexagonal au voisinage de la composition Fe_4N ... 21
— Conditions imposées aux configurations d'interstitiels dans l'austénite fer-azote par les résultats de spectrométrie Mössbauer ... 1159
FONTANILLE (Michel). — Voir *Audureau (Joël) et divers* ... 53
FONTENEAU (Gilles). — Voir *Denes (Georges) et divers* ... 1553
FOREL (Mlle Marie-Thérèse). — Voir *Fouassier (Mme Monique) et Mlle Marie-Thérèse Forel* ... 1061
FOUASSIER (Mme Claude), née Monique BROT et Mlle Marie-Thérèse FOREL. — Intérêt des composés de coordination du trifluorure de bore pour la séparation des isotopes de l'oxygène et du soufre ... 1061
FOUCAUD (André) et Mlle Madeleine BAUDRU. — Ouverture du cycle d'un diamino-2.5 4 H-pyrrole par oxydation par le tétraacétate de plomb ... 301
FOURNÈS ((Léopold). — Voir *Kamsu Kom (Jacques) et Léopold Fournès* ... 1521
FOURNIER (Michel) et René MASSART. — Préparation et caractérisation d'un 11-molybdo-1-chromi-1-silicate ... 1517
FRAINNET (Émile). — Voir *Duboudin (Mme Françoise) et divers* ... 1469
— Voir *Llonch (Jean-Paul) et Émile Frainnet*. 1803
FRANÇOIS (Mme Bernard), née Jeanne VALLÉE. — Voir *Candau (Mme Françoise) et Mme Jeanne François* ... 571
FRANÇOIS (Mlle Michèle). — Voir *Debrun (Mme Dominique) et divers* ... 971
FRANKOWSKI (Andrzej) et Jacques STREITH. — Aza-4 stéroïdes et synthèse photochimique de diazépines-1.2 ... 959
FREYMANN (René). — Voir *Le Rolland (Jean-Pierre) et René Freymann*. 727, 827, 931
FROMENT (Michel). — Voir *Assassa (Mme Wafaa) et divers* ... 823
FUZELLIER (Hervé) et Albert HEROLD. — Réactions de l'acide et de l'anhydride perchlorique purs avec le graphite ... 1287

G

GABORIAUD (René). — Voir *Le Feuvre (Claude) et René Gaboriaud* ... 9
GABRIELLI (Claude). — Voir *Epelboin (Israël) et divers* ... 145

MM. Pages

GADET (Mme Louis), née MARIE-CLAUDE MONCET. — Voir *Cugnac-Pailliotet* (Mme *Anne de*) et *divers* 1331

GADRET (MICHEL), MICHEL GOURSOLLE et JEAN-MICHEL LÉGER. — Structure du thiopurinol [5 H-pyrazolo-(3.4-*d*) pyrimidine thione-4] 1007

GALLAIS (FERNAND). — Voir *Laussac* (*Jean-Pierre*) et *divers* 1497

GALLIER (JEAN), Mlle MARIE-ANNICK CHASSONNEAU et M. JEAN MEINNEL. — Étude par résonance magnétique protonique des mouvements de réorientation moléculaire dans des cristaux de deux borazines hexasubstitués 1231

GALLOT (BERNARD). — Voir *Gervais* (Mme *Monique*) et *divers* 391

GALY (JEAN). — Voir *Saux* (*Michel*) et *Jean Galy* 81

GALY (JEAN-PIERRE), MARCEL SARRAZIN et ÉMILE JEAN VINCENT. — Relation entre les constantes de couplage J^{13}_{C-H} et l'hybridation de quelques éthers cyclopropaniques 791

GANNE (MARCEL) et MICHEL TOURNOUX. — Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3PO_4 1755

GANTCHENKO (VLADIMIR), MICHEL STASI et PIERRE AZOU. — Contribution à l'étude de l'élasticité sous très faibles contraintes de l'aluminium monocristallin 563

GARDENT (JEAN). — Voir *Queroix* (Mme *Solange*) et M. *Jean Gardent* 703

GARNIER (EMMANUEL). — Voir *Bonnin* (*André*) et *divers* 1381

GARRAULT (CHRISTIAN), BERNARD MONNAYE et ROGER BOUAZIZ. — Les germanates de lithium de formule $x\,GeO_2$, $y\,Li_2O$ ($x \leqq 1$) 417

GASPAROUX (HENRY). — Voir *Kepper* (*Patrick de*) et *divers* 1369

GAULTIER (JACQUES). — Voir *Chasseau* (*Daniel*) et *divers* 661, 751

GAUTHERON (BERNARD), JACK BESANÇON et Mlle ANNIE CARD. — Réactions diastéréogènes dans la série du benzène chrome tricarbonyle 1595

GAUTHERON (BERNARD) et ROLAND BROUSSIER. — Synthèse, configuration et conformation de ferrocénocyclohexénols β-substitués. 895

GAYOSO (JOSÉ). — Voir *Bouanani* (*Hossaïne*) et *José Gayoso* 399

GAYOSO (JOSÉ), BOUBEKEUR MAOUCHE et ABDOU BOUCEKKINE. — Une méthode SCF-π, semi-empirique, tenant compte de la polarisation du système σ et issue des approximations CNDO/2. Application à l'éthylène, au benzène et au borazole 257

GELAS (BERNARD DE), ROLAND TRICOT et RENÉ CASTRO. — Corrosion intercristalline du titane et de ses alliages. Observations sur joints soudés 1707

GELAS (JACQUES). — Voir *Calinaud* (*Pierre*) et *Jacques Gelas* 1139

GENIN (JEAN-MARIE). — Voir *Le Corre* (*Christian*) et *divers* 1335

— Voir *Papadimitriou* (*Georges*) et *divers* 739

GENTY (Mlle ANNICK). — Voir *Blaise* (*Bernard*) et *divers* 1227

GENTY (Mlle ANNICK) et M. JEAN BARDOLLE. — Étude des relations d'épitaxie lors du dépôt électrochimique du fer à la surface de cristaux de cuivre 269

GERMAIN (JEAN-EUGÈNE) et ROBERT LAUGIER. — Oxydation du benzène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène 371

— Oxydation du toluène en phase vapeur sur divers oxydes mixtes à base de molybdène.. 1349

GERVAIS (Mme DANIEL), née DANIÈLE COUQUET. — Voir *Choukroun* (*Robert*) et Mme *Danièle Gervais* 1235

GERVAIS (Mme FRANÇOIS), née MONIQUE GOBILLON, MM. ANDRÉ DOUY et BERNARD GALLOT. — Étude de la localisation du solvant dans les structures mésomorphes des copolymères biséquencés polystyrène-polydiène 391

GHIRLANDA (Mlle CHRISTIANE). — Voir *Paris* (*Michel*) et *divers* 205

GILLARD (Mme RENÉ), née MARGUERITE MOREL et M. FRANCK METRAS. — Localisation par résonance magnétique nucléaire du deutérium : Application à l'étude des migrations d'ion hydrure 1199

— Isomérisation par migration d'ion hydrure des carbocations cyclohexyle et cyclopentyle α, α'-deutériés. Chloration par le réactif de Lucas 1315

GILLIER (Mme HUGUES), née HÉLÈNE PANDRAUD, M. PIERRE BECKER, Mmes MARIE-THÉRÈSE VANDENBORRE et CLAUDETTE BOIS. — Structure cristalline du diméthyl-3.4 phénol 411

GIRARD (JEAN-PIERRE). — Voir *Joyeux* (*Pierre*) et *divers* 723

GIRY (LUCIEN). — Voir *Paris* (*Michel*) et *divers* 205

GLANDUS (JEAN-CLAUDE). — Voir *Fargeot* (*Dominique*) et *divers* 639

GLEITZER (CHARLES). — Voir *Gloeikler* (*Daniel*) et *divers* 273

— Voir *Gloeikler* (*Daniel*) et *Charles Gleitzer*.. 499

GLOEIKLER (DANIEL) et CHARLES GLEITZER. — Le système MoO_3-WO_3 499

GLOEIKLER (DANIEL), JEAN-PIERRE MOTTE et CHARLES GLEITZER. — Un trimolybdotungstate de lithium $Li_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{10}$ ($0,1 \leqq x \leqq 0,8$) 273

GOETZ (Mme NOËL), née GENEVIÈVE GRANDMONT et M. MAURICE J. F. LEROY. — Préparation du tribromure d'antimoine en milieu homogène 1719

GOUDMAND (PIERRE). — Voir *Decock-Le Révérend* (Mme *Brigitte*) et *divers* 1127

— Voir *Dessaux* (Mlle *Odile*) et *divers* 635

— Voir *Marteel* (*Jean-Pierre*) et *divers* 731

GOULON (JOSÉ), JEAN-LOUIS RIVAIL, JOHN FLEMING, JOHN CHAMBERLAIN et GEORGE CHANTRY. — Relaxation diélectrique et spectres en infrarouge lointain du méthylal en phase liquide 907

GOURMELON (ALAIN), MICHEL CORNET et Mme SIMONE TALBOT-BESNARD. — Fragilisation par l'hydrogène du fer de zone fondue additionné d'une faible quantité d'azote 1651

GOURSOLLE (MICHEL). — Voir *Gadret* (*Michel*) et *divers* 1007

MM. Pages

GOUSTY (Yvon), René MARTIN et Michel NICLAUSE. — La réaction thermique du méthyl-3 pentène-2 *cis* vers 500°C 1501
GOUTERON (Mme Gérard), née Jacqueline VAISSERMANN. — Spectres de vibration des iodures de Co (III) triéthylènediamine *d* et *dl* cristallisés 555
GOUX (Claude). — Voir *Le Coze* (*Jean*) et *divers* 479
— Voir *Paliard* (*Maurice*) et *divers* 1259
— Voir *Wyjadlowski* (*Thadée*) et *divers* 383
GOUYETTE (Alain). — Voir *Le Goffic* (*François*) et *divers* 1327
GOUZERH (Pierre). — Voir *Souchay* (*Pierre*) et *Pierre Gouzerh* 539
GOUZOU (Jacques). — Voir *Viatour* (*Philippe*) et *divers* 1251
GRAFF (Yves). — Voir *Chiron* (*Robert*) et *divers* 105
— Voir *Chiron* (*Robert*) et *Yves Graff* 1207
GRANGER (Robert). — Voir *Joyeux* (*Pierre*) et *divers* 723
GRANGER (Robert) et Jean-Maurice VERGNAUD. — Théorie de la rétention dans le cas d'une chromatographie réalisée avec une colonne dont la concentration du solvant varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale 475
GRANNEC (Jean). — Voir *Ravez* (*Jean*) et *divers* 77
GRAS (Jean-Marie). — Voir *Chevereau* (*Dominique*) et *divers* 643
GRAS (Jean-Marie), Dominique CHEVEREAU et Bernard DUBOIS. — Étude par diffraction des rayons X à haute température de la formation de la phase β de l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl à partir de ses constituants 483
GRILLET (Yves). — Voir *Debrun* (*Mme Dominique*) et *divers* 971
GRIMBLOT (Jean), Jean POMMERY et Jean-Pierre BEAUFILS. — Caractérisation d'un complexe superficiel de cobalt et molybdène sur support d'alumine 331
GROS (Mme Claude), née Monique DAUDIN. — Voir *Schmitz* (*Patrice*) et *divers* 1541
GRUBIS (Bernard). — Voir *Vie Le Sage* (*Renaud*) et *Bernard Grubis* 759
GUASTALLA (Jean). — Tentative d'interprétation des mouvements spontanés apparaissant à l'interface entre certaines phases liquides hors d'équilibre 17
GUENEBAUT (Henri). — Voir *Brion* (*Jean*) et *divers* 471, 551
— Voir *Malicet* (*Jacques*) et *divers* 991
GUENOT (Jean), Louis MARTY et Michel FIGLARZ. — Formation de défauts dans l'oxyde WO_3 lors de sa réduction partielle.. 89
GUENOT (Pierre) et Michel KERFANTO. — Condensation de l'hydroxy-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle sur des arènes en milieu Friedel-Crafts 1529
GUERCHAIS (Jacques-Émile). — Voir *Edwards* (*Anthony J.*) et *divers* 1377
— Voir *Kergoat* (*René*) et *divers* 57
— Voir *Kheddar* (*Mlle Nadia*) et *divers* 653
GUÉRILLOT (Claude-Roger). — Voir *Botrel* (*Alain*) et *Claude-Roger Guérillot* 839, 1663
— Voir *Lissillour* (*Roland*) et *Claude-Roger Guérillot* 747

MM. Pages

GUÉRIN (Henri). — Voir *Ariguib-Kbir* (*Mme Najia*) et M. *Henri Guérin* 767
— Voir *Debrun* (*Mme Dominique*) et *divers* 971
GUGLIELMETTI (Robert). — Voir *Kheddar* (*Mlle Nadia*) et *divers* 653
GUICHON (Gilbert), René BORRELLY et Émile PERNOUX. — Sur l'étude de la perte de cohérence de fins précipités, observée au microscope électronique, dans un acier austénitique au cuivre après fluage sous charge constante 1751
GUIGUENO (Mlle Mireille), MM. Jean GUYADER et Jean LANG. — Étude du système Ca-Si-As. Les composés $Ca_{10}S_7As_{16}$ et Ca_4SiAs_4 351
GUILLAUMET (Gérald). — Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers* 407, 1171
GUILLAUMON (Jean-Claude), Francis LABRUYÈRE, Claude METGE et Charles BERTRAND. — Sur quelques diastéréoisomères azoïques dérivés du (+)-camphre 1111
GUIOCHON (Georges). — Voir *Éon* (*Claude*) et *divers* 1337
GUIRALDENQ (Pierre). — Voir *Assassa* (*Mme Wafaa*) et *divers* 823
GUITTON (Jacques). — Voir *Deroo* (*Daniel*) et *Jacques Guitton* 237
GUYADER (Jean). — Voir *Guigueno* (*Mlle Mireille*) et *divers* 351
GUYOT (Alain). — Voir *Michel* (*Alain*) et *divers* 1151

H

HAAN (André de). — Voir *Bernard* (*Jean-Pol*) et *divers* 587
HAERINGER (Arnaud), Gérard HILD, Paul REMPP et Henri BENOIT. — Étude de la variation thermique du taux de gonflement à l'équilibre de réticulats-modèle préparés par copolymérisation séquencée anionique 1711
HAGENMULLER (Paul). — Voir *Ravez* (*Jean*) et *divers* 77
HAMELIN (Mlle Antoinette) et Mlle Pascale DECHY. — Étude des courbes capacité différentielle-potentiel d'électrodes d'or monocristallines au contact de solutions aqueuses d'iodure de potassium 33
HANDEL (Henri), Paul BARET et Jean-Louis PIERRE. — Étude de la stéréochimie de cétones aziridiniques 511
HARARI (Mlle Dominique) et M. Paul POIX. — Préparation et étude des propriétés de l'oxyde mixte à structure pérovskite $Sr_3Cr_2WO_9$ 265
HARDY (Antoine). — Voir *Bonnin* (*André*) et *divers* 1381
HASLOUIN (Jany) et Francis ROUESSAC. — Coupures thermiques du type rétro-Diels et Alder. Préparation du α-méthylène-oxétanne 1691
HAUW (Christian). — Voir *Chasseau* (*Daniel*) et *divers* 661, 751
HEDAYATULLAH (Mir), Mlle Thérèse BOUVET et M. Léon DENIVELLE. — Sur le thiocyanate de triphényl-2.4.6 phényle 1687
HEDAYATULLAH (Mir), Mlle Odette ROBISSON et M. Léon DENIVELLE. — Sur l'oxydation de la triphényl-2.4.6 aniline 863

MM. Pages

HEITZ (Frédéric). — Voir *Lotz* (*Bernard*) et *divers* ... 1715

— Voir *Spach* (*Gérard*) et *Frédéric Heitz* ... 1373

HENDRIKX (Mlle Yolande) et Mme Lisbeth TERMINASSIAN - SARAGA. — Couches monomoléculaires obtenues par étalement ou par compression ... 1065

HENRI-ROUSSEAU (Olivier). — Voir *Bastide* (*Jean*) et *divers* ... 113

HERBEUVAL (Mme Olivier), née Évelyne LAVIGNE, Mme Geneviève ROQUES, MM. Karel BUJADOUX et Jean NÉEL. — Étude, par spectrométrie infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse, de l'action du triéthylaluminium sur l'orthosilicate d'éthyle ... 1659

HEROLD (Albert). — Voir *Fuzellier* (*Hervé*) et *Albert Herold* ... 1287

— Voir *Vangelisti* (*René*) et *Albert Herold* ... 1109

HERPIN (Mme André), née Paulette RAPPENEAU. — Voir *Nierlich* (Mme *Martine*) et *divers* ... 1

— Voir *Ouahes* (*Ramdane*) et *divers* ... 281

HERT (Marius), Claude STRAZIELLE et Jean HERZ. — L'utilisation du triallyloxy-1.3.5-triazine dans la préparation de molécules-modèle de polystyrène ... 395

HERVÉ (Gilbert). — Voir *Leyrie* (Mlle *Michèle*) et M. *Gilbert Hervé* ... 911

HERZ (Jean). — Voir *Hert* (*Marius*) et *divers*. 395

HEUGHEBAERT (Mme Jean-Claude), née Monique THERASSE. — Voir *Labat* (*Christian*) et *divers* ... 1409

HICTER (Pierre). — Voir *Rosen de Kurlat* (Mme *Marta*) et *divers* ... 487, 567

HILD (Gérard). — Voir *Haeringer* (*Arnaud*) et *divers* ... 1711

HILLERET (Noël). — Voir *Da Cunha Belo* (*Manuel*) et *divers* ... 245

HLADIK (Jean) et Julien JAUME. — Étude des transferts électroniques d'une couche mince en contact avec un électrolyte solide.. 1243

HOCHAPFEL (Mme Daniel), née Ambjörg HEKSEM, Mme Danielle LECOIN et M. Roger VIOVY. — Orientation de colorants dans un cristal liquide nématique ... 221

HOCHEID (Bernard). — Voir *Vial* (*Fernand*) et *divers* ... 1441

HOELLINGER (Henri), NGUYEN-HOANG-NAM et Louis PICHAT. — Nouvelle méthode de transformation de la progestérone ^{14}C-4 en pregnénolone ^{14}C-4 par l'intermédiaire du triméthylsilyloxy-3 β éthylène dioxy-20.20 pregnadiène-3.5 ^{14}C-4 ... 715

HUBERT (Philippe-Henri), Pierre MICHEL et Alain THOZET. — Structure de molybdite de néodyme $Nd_5Mo_3O_{16}$ ... 1779

HUSSON (Henri-Philippe), Mlle Christiane POUPAT et M. Pierre POTIER. — Synthèse de la mayténine alcaloïde dérivé de la spermidine ... 1039

I

IMBEAUX (Mme Jean-Claude), née Michèle OUDOTTE. — Voir *Elkik* (*Élias*) et Mme *Michèle Imbeaux-Oudotte* ... 1203

MM. Pages

J

JACQUESY (Mme Jean-Claude), née Rose TAUSTEIN. — Voir *Boutigue* (Mlle *Marie-Hélène*) et Mme *Rose Jacquesy* ... 437

JACQUIGNON (Pierre) et Mme Martine CROISY-DELCEY. — Formylations et oxydation par le tétracétate de plomb, d'homologues méthylés du benzo-[*a*] anthracène... 955

JACQUIGNON (Pierre), Do Cao THANG et CAO XUAN CAN. — Sur de nouveaux dérivés du diaza-11.16 benzo (*a*) naphto (2.1-*c*) anthracène ... 699

JALLABERT (Mme Gilbert), née Colette LEBERT et Mme Annick SPASSKY. — Réactivité comparée vis-à-vis d'une cétone α-éthylénique de divers organolithiens, organomagnésiens et cuprates correspondants ... 879

JANOT (Maurice-Marie). — Voir *Potier* (*Pierre*) et *Maurice-Marie Janot* ... 1727

JASSE (Bruno) et Lucien MONNERIE. — Étude vibrationnelle des diphényl-2.4 pentanes méso et racémique dans la région 400-30 cm^{-1} ... 811

JAUD (Joël). — Voir *Chasseau* (*Daniel*) et *divers* ... 661, 751

JAUME (Julien). — Voir *Hladik* (*Jean*) et *Julien Jaume* ... 1243

JEANNE (Gérald). — Voir *Desgardin* (*Gilbert*) et *divers* ... 851

JEANNOT (François). — Voir *Le Corre* (*Christian*) et *divers* ... 1335

JOLIBOIS (Bernard). — Voir *Tudo* (*Joseph*) et *Bernard Jolibois* ... 347

JOSIEN (François-André). — Voir *Zenaïdi* (*Nézih*) et *divers* ... 1297

JOUD (Jean-Charles). — Voir *Bricard* (*Alain*) et *divers* ... 1613

JOUSSEAUME (Bernard). — Voir *Duboudin* (*Jean-Georges*) et *Bernard Jousseaume* ... 1421

JOYEUX (Pierre), Jean-Pierre CHAPAT, Robert GRANGER, Jean-Pierre GIRARD et Yves ROBBE. — Synthèse et stéréochimie de diols de structure diméthyl-1.2 cyclohexanique-*trans* ... 723

JUGIE (Gérard). — Voir *Laussac* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 1497

JULIA (Marc) et Pierre-Étienne BOST. — Effet d'une chaîne latérale complexante sur l'orientation de l'hydroxylation de certains éthers de phényle par le système oxygène moléculaire-sels métalliques ... 1195

JULIA (Marc) et Daniel MANSUY. — Réactions du radical benzoyloxy engendré par oxydation de l'anion benzoate à l'aide de persulfate d'ammonium : application aux oxydations des α et β-pinènes ... 1049

JULIA (Sylvestre) et Richard J. RYAN. — Sur les azido-diols dérivés des époxy-4.5 et -5.6 cholestanols-3 β ... 1565

JULIEN (Mme Jean), née Maud POUZOL. — Voir *Pardo* (Mme *Marie-Paule*) et *divers*.. 599

K

KALCK (Philippe). — Voir *Maisonnat* (*André*) et *divers* ... 1263

KALOUSTIAN (Jacques). — Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 455

MM. Pages

KAMSU KOM (JACQUES) et LÉOPOLD FOURNÈS. — Sur deux nouveaux ternaires du vanadium, homologues de la lautite : Cu (VS) et Tl (VS) 1521
KEBIR (Mme MOHAMED), née ASSÏA DEDDOUCHE et M. PIERRE VAST. — Contribution à l'étude structurale et à la dégradation thermique de l'iodatochromate de potassium. 503
KEDDAM (MICHEL). — Voir *Epelboin (Israël) et divers* 145
KEPPER (PATRICK DE), PIERRE DELHAES et HENRY GASPAROUX. — Évolution comparée de l'anisotropie magnétique et de la magnétorésistance d'une famille de pyrocarbones en cours de graphitisation 1369
KERFANTO (MICHEL). — Voir *Guenot (Pierre) et Michel Kerfanto* 1529
— Voir *Le Rouzic (Mme Arlette) et M. Michel Kerfanto* 531
KERGOAT (RENÉ), JEAN-YVES CALVES, JACQUES-EMILE GUERCHAIS et MICHEL LENZI. — Contribution à l'étude stéréochimique de dioxodifluorocomplexes moléculaires du molybdène VI et du tungstène VI à l'aide de la résonance magnétique nucléaire (^{19}F) 57
KESSAISSIA (ZOUBIR). — Voir *Robert (Louis) et divers* 451
KHEDDAR (Mlle NADIA), MM. ANDRÉ SAMAT, ROBERT GUGLIELMETTI et JACQUES-ÉMILE GUERCHAIS. — Caractéristiques électroniques de complexes bromés du nickel (II) et du cobalt (II) obtenus à partir de deux coordinats isomères en série imidazolique 653
KHUONG HUU (QUI). — Voir *Mazaleyrat (Jean-Paul) et divers* 611
KIRKIACHARIAN (BERDJ SERGE) et HENRI CHIDIACK. — Sur une nouvelle synthèse des isoflavanols, de l'isoflavanone et de l'isoflavone 795
KIRSCH (GILBERT). — Voir *Cagniant (Paul) et divers* 1561, 1629
KOOSHA (KARIM), JACQUES BERLAN et Mlle MARIE-LOUISE CAPMAU. — Additions de cuprates aux systèmes alléniques activés... 1633

L

LABARRE (Mme JEAN-FRANÇOIS), née MARIE-CLAIRE MALICK-PARLANGE et M. YVES COUSTURES. — Compétition, quant à l'occupation électronique des orbitales $3d$ d'un atome de phosphore, entre les liaisons ($P \rightarrow O$) et ($P—N$) des édifices $OP(NR_2)_{(3-x)}X_x$ 133
LABARTHE (JEAN-CLAUDE), Mlle MONIQUE THERASSE, MM. GILBERT BONEL et GÉRARD MONTEL. — Sur la structure des apatites phosphocalciques carbonatées de type B 1175
LABAT (CHRISTIAN), Mme MONIQUE HEUGHEBAERT-THERASSE et M. GÉRARD MONTEL. — Sur la stabilité des solutions solides cubiques d'oxydes de lanthane, d'yttrium et d'erbium dans la zircone aux températures inférieures à 1500°C 1409
LABLACHE-COMBIER (ALAIN). — Voir *Chachaty (Claude) et divers* 535
LABRUYÈRE (FRANCIS). — Voir *Guillaumon (Jean-Claude) et divers* 1111
LACAZE (PIERRE-CAMILLE). — Voir *Castellonèse (Paul) et divers* 1735

MM. Pages

LACOSTE (GERMAIN), RENÉ BES, ANDRÉ SAVALL et PATRICK SYMONDS. — Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif 189
LAFOURCADE (LUCIEN). — Voir *Legros (Mlle Bernadette) et divers* 161
LAFUMA (Mme PHILIPPE), née FRANÇOISE BOISSIN, MM. ROLAND AUDEBERT et CLAUDE QUIVORON. — Étude, par spectroscopie infrarouge, de la chelation de diastéréoisomères d'acétal-alcools 319
LAFUMA (Mme PHILIPPE) et M. CLAUDE QUIVORON. — Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques acétal-alcools dérivés du tétrahydropyranne, en présence de tri-(dipivalométhanato) d'europium. 359
LAÏ (RICHARD) et EUGÈNE UCCIANI. — Hydroformylation de l'allylbenzène par des complexes formés *in situ* à partir du rhodium... 425
LALLEMAND (Mme ANDRÉ), née MONIQUE BERTRAND, MM. GÉRARD LORMAND et MAURICE CHEVRETON. — Étude de la redistribution du soluté lors de la solidification d'un alliage binaire et de la cristallisation en tant que méthode de purification 1405
LAMAZOUÈRE (Mlle ANNE-MARIE). — Voir *Sotiropoulos (Jean) et Mlle Anne-Marie Lamazouère* 1115
LAMY (CLAUDE). — Voir *Alquié (Mlle Anne-Marie) et divers* 1361
LANDAIS (JEAN). — Voir *Bataille (Michel) et Jean Landais* 1307
LANG (JEAN). — Voir *Guigueno (Mlle Mireille) et divers* 351
— Voir *Verdier (Patrick) et divers* 607
LAPLACE (GÉRARD). — Voir *Tachez (Michel) et divers* 1187
— Voir *Tudo (Joseph) et Gérard Laplace* 277
LARCHEVÊQUE (MARC) et Mlle THÉRÈSE CUVIGNY. — Réduction d'amides aliphatiques tertiaires par les métaux alcalins en solution dans l'hexaméthyl-phosphotriamide (HMPT). Formation d'alcools 209
LASCOMBE (JEAN). — Voir *Perrot (Michel) et Jean Lascombe* 25
LASSERRE (ARMAND). — Voir *Coulomb (Pierre) et divers* 41
LAUDE (BERNARD). — Voir *Le Quoc Khanh et Bernard Laude* 109
LAUGIER (ROBERT). — Voir *Germain (Jean-Eugène) et Robert Laugier* 371, 1349
LAUNAY (GUY). — Voir *Castellonèse (Paul) et divers* 1735
LAUNAY (GUY) et BRUNO WOJTKOWIAK. — Interactions moléculaires et spectroscopie électronique. Effets de solvant sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des diazines 225
LAUPRÊTRE (Mme JEAN-MICHEL), née FRANÇOISE BLONDIAUX et M. LUCIEN MONNERIE. — Énergies conformationnelles des modèles des polyphénylèneoxydes 1069
LAURENCE (CHRISTIAN). — Voir *Belthelot (Michel) et Christian Laurence* 979
LAURENÇO (CLAUDE). — Voir *Burgada (Ramon) et divers* 297
LAURENT (ANDRÉ). — Voir *Lepieard (Mme Geneviève) et divers* 575
LAURENT (JEAN-PIERRE). — Voir *Laussac (Jean-Pierre) et divers* 1497

MM. Pages

LAUSSAC (JEAN-PIERRE), GÉRARD JUGIE, JEAN-PIERRE LAURENT et FERNAND GALLAIS. — Spectrographie de résonance magnétique nucléaire et stabilités relatives des complexes formés par les halogénoboranes et les halogénures mixtes de bore avec la triméthylphosphine 1497

LAVAL (CHRISTIAN) et CLAUDE QUIVORON. — Mise en évidence d'une corrélation entre le rapport hydrophile/lipophile des résines époxydes et leur compatibilité avec le bitume routier 743

LAZARO (RENÉ). — Voir *Mignonac-Mondon* (Mme *Sylviane*) et *divers* 1533

LE BAIL (HENRI), THOMAS ZEMB et CLAUDE CHACHATY. — Mouvements moléculaires et cinétique de polymérisation du méthacrylate de méthyle adsorbé sur zéolithe 121

LE BAUT (GUILLAUME). — Voir *Ploquin* (*Jean*) et *divers* 1461

LE BLANC (Mme JEAN-LOUIS), née ANNIE SOREAU. — Voir *Royer* (*Alain*) et *divers* ... 1021

LE BLANC (PHILIPPE), MARC CONDAT et MICHEL FAYARD. — Boucles de dislocations situées dans les plans { 013 } dans des alliages cuivre-or à 2 at. % d'or 1621

LE BRAS (GEORGES). — Voir *Poulet* (*Gilles*) et *divers* 463

LE BRAS (MICHEL). — Voir *Baussart* (*Hervé*) et *divers* 69

LE BRUSQ (HENRI) et JEAN-PIERRE DELMAIRE. — Sur la détermination des domaines de stabilité des solutions solides (Mn, Fe) S cubiques et hexagonales en fonction de la température et de la pression de soufre 603

— Sur la détermination à haute température de la surface d'équilibre du système titane-soufre en fonction de la température, de la pression de soufre et de la composition chimique 779

— Sur les équilibres et la non-stœchiométrie des sulfures de tantale à haute température. 1449

LECADET (DANIEL), DANIEL PAQUER et ANDRÉ THUILLIER. — Action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur des composés thiocarbonylés 875

LECLERC (GÉRARD). — Synthèse d'un nouvel hétérocycle azoté, la 5-H phényl-2 Δ^2 pyrazolino-[3, 2-*a*] isoindolone-5 1033

LECLERCQ (Mme LUCIEN), née GINETTE SAUDEMONT, Mme JANINE TROCHET et M. RAYMOND MAUREL. — Hydrogénolyse du butane sur platine-alumine 1353

LECOIN (Mme MICHEL), née DANIELLE BERCHET. — Voir *Hochapfel* (Mme *Ambjörg*) et *divers* 221

LE CORRE (CHRISTIAN). — Voir *Rimlinger* (*Lucien*) et *Christian Le Corre* 735

LE CORRE (CHRISTIAN), FRANÇOIS JEANNOT, JEAN-PAUL MORNIROLI et JEAN-MARIE GENIN. — Évidence par diffraction électronique d'une mise en ordre des défauts de non-stœchiométrie dans le protoxyde de fer trempé. 1335

LE CORRE (MAURICE). — Action d'esters « activés » sur les phosphorannes; synthèse d'éthers vinyliques par condensation de Wittig 963

LE COZE (JEAN), MICHEL BISCONDI et CLAUDE GOUX. — Précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre 479

LE COZE (JEAN), MICHEL BISCONDI et JACQUES LÉVY. — Relation entre la densité de précipitation et la structure atomique des joints de grains : Définition des sites de germination intergranulaires 935

LEDÉSERT (Mme DANIEL), née MARIANNICK GRIFFON. — Voir *Borel* (Mlle *Marie-Madeleine*) et Mme *Mariannick Ledésert* 181

LEFEBVRE (Mme PIERRE), née ODETTE SOUBEYRAN et M. PIERRE TOUGARD. — Étude structurale par les rayons X de la 1-β-D-arabinofuranosyl-cytosine 403

LE FEUVRE (CLAUDE) et RENÉ GABORIAUD. — Cinétique d'oxydation du ferrocène en phase homogène (Mélanges d'eau et de méthanol) 9

LE GALL (JEAN-YVES). — Voir *Courtot* (*Pierre*) et *Jean-Yves Le Gall* 887

LEGENDRE (PATRICK). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers* 1629

LÉGER (JEAN-MICHEL). — Voir *Gadret* (*Michel*) et *divers* 1007

LE GOALLER (RAYMOND) et JEAN-LOUIS PIERRE. — Addition thermocatalysée du diazoacétate d'éthyle sur les siloxyalcènes : une voie d'accès à hauts rendements au γ-céto-esters 193

LE GOFFIC (FRANÇOIS), ALAIN GOUYETTE et JEAN-CHARLES FAYE. — Une nouvelle synthèse du noyau indolique substitué sur le carbone 4 1327

LEGROS (Mlle BERNADETTE), MM. GUY ALCOUFFE et LUCIEN LAFOURCADE. — Mise en évidence d'un second système de glissement facile dans un élément rhomboédrique pseudo-chimique : le bismuth 161

LE GUILLANTON (GEORGES). — Sur la réduction électrochimique de dérivés α-pyroniques. 1113

LE GUILLY (LIONEL), FRANK TATIBOUËT et RALPH SETTON. — Substitution aromatique par action d'organocadmiens sur les dérivés nitrés aromatiques 867

LEHUÉDÉ (PATRICE) et MARC DAIRE. — Sur la structure et les propriétés du composé La_2CuO_4 1011

— Id. du composé La_2CoO_4 1783

LEMANCEAU (BERNARD). — Voir *Boilot* (*Jean-Claude*) et *divers* 217

— Voir *Clin* (*Bernard*) et *Bernard Lemanceau*. 323

LEMOYNE (Mme DIDIER), née CHANTAL BAELDEN, Mme CLAUDINE NOËL et M. LUCIEN MONNERIE. — Détermination de la teneur en eau des membranes de type Loeb par chromatographie en phase gazeuse 1163

LE NOURS (HENRI), PATRICK DORVAL et PIERRE SAUMAGNE. — Étude par spectroscopie infrarouge et par calorimétrie des interactions entre les groupements C—H de molécules aromatiques et quelques accepteurs de protons 1703

LENZI (MICHEL). — Voir *Kergoat* (*René*) et *divers* 57

LEPAGE (JEAN) et DANIEL PAULMIER. — Sur l'emploi des coefficients d'accommodation thermique d'un gaz rare pour suivre l'adsorption d'un gaz actif sur un métal : cas de l'azote et de l'oxygène sur le tungstène 117

MM. Pages

LEPICARD (Mme PHILIPPE), née GENEVIÈVE ROCHER, MM. JEAN BERTHOU, JEAN DELETTRÉ, ANDRÉ LAURENT et JEAN-PAUL MORNON. — Structure cristalline de la tétratertiobutylcétone $C_{19}OH_{38}$: un exemple de conformation C_{sp^3} anormale 575
LEPICARD (Mme PHILIPPE), MM. JEAN DELETTRÉ et JEAN-PAUL MORNON. — Étude de la structure cristalline de la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4 solvatée par C_2H_5OH. 657
LEPINGLE (Mlle VIVIANE), MM. GÉRARD PALAVIT et SERGE NOËL. — Le chlorochromate de magnésium 343
LE QUOC KHANH et BERNARD LAUDE. — Sur la synthèse de dérivés d'un nouvel hétérocycle : le benzofuro-(3.2-*c*) pyrazole 109
LE ROLLAND (JEAN-PIERRE) et RENÉ FREYMANN. — Autoassociation des bases *pyrimidiques* et vibrations de valence des liaisons NH_2 et NH 727
— Essai de détermination par absorption infrarouge, vers 3 000 cm^{-1} (NH_2 et NH), des divers types d'autoassociation des bases *puriques*.. 827
— Complexation entre bases complémentaires *pyrimidiques* et *puriques* : Confrontation des données de l'absorption infrarouge et de la diffraction X 931
LE ROUX (JEAN-PIERRE). — Voir *Basselier* (*Jean-Jacques*) et *divers* 711
LE ROUZIC (Mme YVES), née ARLETTE BELLÈVRE et M. MICHEL KERFANTO. — Synthèse de N-méthyl et de N-(β-hydroxyalkyl) oxazolidines 531
LEROY (CHRISTIAN), MARIUS MARTIN et LOUIS BASSERY. — Action de l'acide bromhydrique sur les sulfures d'alkyle et de β-tétrahydropyrannyle 1311
LEROY (JEAN-MARIE). — Voir *Baussart* (*Hervé*) et *divers* 69
— Voir *Valdelièvre* (*Marcel*) et *divers* 1179
LEROY (MAURICE J. F.). — Voir *Goetz* (Mme *Geneviève*) et M. *Maurice J. F. Leroy* 1719
LETT (ROBERT). — Voir *Bory* (Mme *Sonia*) et *divers* 1323
LE VAN (MY). — Estimation des énergies de dissociation des ions métallo-dihydrines des métaux de transition 1489
LÉVY (JACQUES). — Voir *Le Coze* (*Jean*) et *divers* 935
LEYRIE (Mlle MICHÈLE) et M. GILBERT HERVÉ. — Étude de la réduction de l'ion 12-tungstogermanate α 911
LIBERT (MICHEL) et CLAUDE CAULLET. — Extension de cycle en série pyrrolique : oxydation électrochimique de deux tétraaryl-2.3.4.5 pyrroles dans le nitrométhane 1073
LIEBERT (LIONEL) et LESZEK STRZELECKI. — Copolymérisation des monomères mésomorphes dans la phase nématique en présence d'un champ magnétique 647
LIÉGEOIS (Mme BERNARD), née CHANTAL PERRIER. — Décharge catalytique de l'hydrogène au cours de la réduction polarographique du titane IV en milieu chlorhydrique et présence de glycérol 1289
LISSILLOUR (ROLAND) et CLAUDE-ROGER GUÉRILLOT. — Systèmes à deux électrons. États fondamentaux. Étude de la corrélation électronique, à l'aide de la densité de probabilité conditionnelle 747

MM. Pages

LIZÉ (Mme PIERRE), née ANNICK LE GAILLARD et M. LOUIS TÉNÈBRE. — Étude optique de l'effet d'une couche adsorbée sur la structure superficielle de l'eau 975
LLONCH (JEAN-PAUL) et ÉMILE FRAINNET. — Nouvelles données sur la silylation de nitriles; synthèse et propriétés de N-trialkylsilyldiphénylcétènimines 1803
LOISELEUR (BERNARD). — Voir *Rinaudo* (Mme *Marguerite*) et *divers* 165
LOPEZ (LUCIEN). — Voir *Mathis* (Mme *Raymonde*) et *divers* 649
LOPEZ (LUCIEN) et JEAN BARRANS. — Réaction du diméthylamino-2 benzo-(4.5) dioxaphospholanne - 1.3.2 sur les amidoximes simples. Influence du solvant 1211
LORENZO (ALFREDO) et ANDRÉ SIMON. — Influence du silicium sur la stabilité thermique et sur les paramètres cristallins du carbure ε précipité au cours du revenu de la martensite 157
LORIERS (JEAN). — Voir *Bocquillon* (Mme *Geneviève*) et *divers* 543
LORIERS (Mme JEAN), née CHRISTIANE SUSSE. — Voir *Bocquillon* (Mme *Geneviève*) et *divers*. 543
LORMAND (GÉRARD). — Voir *Lallemand* (Mme *Monique*) et *divers* 1405
LOTZ (BERNARD), FRÉDÉRIC HEITZ et GÉRARD SPACH. — Structure à feuillets du poly D-L-glutamate de benzyle alterné 1715
LOUCHEUX (CLAUDE). — Voir *Chachaty* (*Claude*) et *divers* 535
LUBINEAU (ANDRÉ). — Voir *David* (*Serge*) et *divers* 1465
LUCAS (JACQUES). — Voir *Champlon* (*Frédéric*) et *Jacques Lucas* 1097
— Voir *Denes* (*Georges*) et *divers* 1553
LUMBROSO (HENRI). — Voir *Chavigny* (Mme *Josette*) et *divers* 1143
LUSSAN (CLAUDE). — Voir *Richard* (Mlle *Hélène*) et M. *Claude Lussan* 1345

M

MACHAT (JEAN-YVES) et JEAN-CLAUDE SOHM. — Nouvel électrolyte pour les piles type Leclanché 375
MADELAINE (GUY). — Voir *Bourbigot* (Mme *Yveline*) et *divers* 547
MAILLOUX (Mme MARYVONNE), Mme JACQUELINE WEINMAN et M. SERGE WEINMAN. — Résonance de Fermi et forces intermoléculaires dans l'absorption ν_{CO} de l'acétone et de l'acétone-d_6 379
MAIRE (PHILIPPE). — Voir *Marchand* (*Joseph*) et *divers* 1771
MAISONNAT (ANDRÉ), PHILIPPE KALCK et RENÉ POILBLANC. — Complexes dinucléaires d^8 des métaux de transition : nouvelle voie de synthèse des dérivés $[Rh^ICl(CO)PZ_3]_2$. 1263
MAISONNEUVE (PIERRE). — Voir *Chiron* (*Robert*) et *divers* 105
MALAMAN (BERNARD), ALAIN COURTOIS, JEAN PROTAS et BERNARD ROQUES. — Détermination de la structure cristalline de Fe_6Ge_{5-x} 665
MALETRAS (CHARLES), BERNARD DECROIX, JEAN MOREL et CLAUDE PAULMIER. — Synthèses de cyclopenténones en série hétérocyclique. Utilisation de la réaction d'Ull-

MM. Pages

mann, en vue de la préparation de cyclopenténones en série thiophénique et sélénophénique 1305

MALICET (JACQUES). — Voir *Brion* (*Jean*) et *divers* 471, 551

MALICET (JACQUES), JEAN BRION et HENRI GUENEBAUT. — Analyse de quatre bandes d'une nouvelle transition $^1\Pi$—$^1\Pi$ du radical P_2. 991

MANSUY (DANIEL). — Voir *Julia* (*Marc*) et *Daniel Mansuy* 1049

MAOUCHE (BOUBEKEUR). — Voir *Gayoso* (*José*) et *divers* 257

MAOUCHE (Mme BOUBEKEUR), née YAMOUNA DAOUDI. — Voir *Ouahes* (*Ramdane*) et *divers*. 281

MARANDEL (JOËL) et BERNARD SCHMITT. — Mécanisme de durcissement par précipitation dans un alliage ferreux martensitique au manganèse contenant du silicium et du titane. 1509

MARCHAND (JOSEPH), JEAN-RENÉ PUIG, Mme CLAUDINE AUGÉ et M. PHILIPPE MAIRE. — Observations par microscopie électronique de la distribution du greffage, initié sous particules lourdes ionisantes, dans un film polymérique et nouveau type de membrane en résultant. 1771

MARCHAND (RENÉ), YVES PIFFARD et MICHEL TOURNOUX. — Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3BO_3 177

MARCHAND (ROGER). — Voir *Verdier* (*Patrick*) et *divers* 607

MARONI (Mme PIERRE), née YVETTE BARNAUD. — Voir *Cantagrel* (*Roger*) et Mme *Yvette Maroni-Barnaud* 1679

MARQUET (Mlle ANDRÉE). — Voir *Bory* (Mme *Sonia*) et *divers* 1323

MARRAUD (MICHEL). — Voir *Aubry* (*André*) et *divers* 579, 1089

MARTEEL (JEAN-PIERRE), BERNARD VIDAL et PIERRE GOUDMAND. — Réaction de l'hydrogène atomique H (^2S) sur le tétrachlorure de tellure. Observations spectroscopiques 731

MARTELLI (JACQUES), MICHEL BARGAIN et ROBERT CARRIÉ. — Méthylation stéréospécifique à l'aide du diazométhane d'esters cinnamylidène cyanacétiques et de cinnamylidène malononitriles 523

MARTIN (GUY ANTONIN). — Voir *Déportes* (*Jacques*) et *divers* 1393

MARTIN (MARIUS). — Voir *Leroy* (*Christian*) et *divers* 1311

MARTIN (RENÉ). — Voir *Gousty* (*Yvon*) et *divers* 1501

MARTY (LOUIS). — Voir *Guenot* (*Jean*) et *divers* 89

MASSART (RENÉ). — Voir *Fournier* (*Michel*) et *René Massart* 1517

MASSE (RENÉ) et ANDRÉ DURIF. — Préparation et données cristallographiques des composés $BaZrSi_3O_9$ et $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ 1029

MATARASSO (Mme MICHEL), née ÉLISABETH TCHIROUKHINE et M. PAUL CADIOT. — Dérivés allyliques de l'étain. Isomérisation par les solvants donneurs d'électrons 1637

MATHEY (FRANÇOIS) et JEAN BENSOAM. — Réaction de MoF_6 avec les chlorures d'acides. 1569

MATHIEU (ANDRÉ). — Voir *Milano* (*Jean-Claude*) et *divers* 899

MATHIEU (JEAN-CLAUDE). — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers* 995

MM. Pages

MATHIS (Mme FERDINAND), née RAYMONDE NOËL, Mme MICHÈLE BARTHELAT, MM. LUCIEN LOPEZ et JEAN BARRANS. — Étude spectrographique du groupement H—N—P—H dans quelques phospha^V-spironomènes dérivant d'amidoximes 649

MAURAS (HENRI). — Étude cinétique des transformations allotropiques directe et inverse du nitrate d'ammonium 285

MAUREL (RAYMOND). — Voir *Leclercq* (Mme *Ginette*) et *divers* 1353

MAUZÉ (BERNARD). — Voir *Bernadou* (Mlle *Françoise*) et *divers* 1645

MAZALEYRAT (JEAN-PAUL), ALAIN TCHAPLA et QUI KHUONG HUU. — Alcaloïdes stéroïdiques : Sur la corrélation entre la distance interfonctionnelle et les constantes de dissociation des diamines stéroïdiques... 611

MAZET (JEAN). — Voir *Rinaudo* (Mme *Marguerite*) et *divers* 1401

MEINNEL (JEAN). — Voir *Gallier* (*Jean*) et *divers* 1231

MENTZEN (BERNARD) et MICHEL PROST. — Étude structurale de la variété M-Th $(HCOO)_4$, 2/3 H_2O du tétraformiate de thorium par diffraction des rayons X 229

MERCIER (Mme JACQUES), née CHRISTIANE FONTY. — Application de la réaction de Mentzer à la synthèse de diméthyl-2.2 chromanones-4. Nouvelles données sur le mécanisme de cette réaction 1053

MERCIER (RENÉ), MICHEL TACHEZ et FRANÇOIS THÉOBALD. — Action du trioxyde de soufre SO_3 gazeux sur l'oxyde de vanadium (IV) VO_2 1275

MERGAULT (PIERRE) et Mme CHRISTIANE BRUNET-LEFORT. — Sur la modification des surfaces des électrodes de graphite au cours des effets d'électrode dans la cryolithe fondue 29

MERLE (YVES). — Voir *Merle-Aubry* (Mme *Liliane*) et *divers* 249

MERLE (Mme YVES), née LILIANE AUBRY, MM. YVES MERLE et ÉRIC SÉLÉGNY. — Préparation et caractérisation des modèles dimères de la polyphénylvinylcétone isotactique et syndiotactique 249

MESPLÈDE (JACQUES). — Voir *Burdin* (*André*) et *divers* 65, 173

MÉTAYER (ALAIN) et MICHEL BARBIER. — Synthèse du 5 α diméthyl-24 cholène-22 *trans* ol-3 β 201

METGE (CLAUDE). — Voir *Guillaumon* (*Jean-Claude*) et *divers* 1111

MÉTRAS (FRANCK). — Voir *Gillard* (Mme *Marguerite*) et M. *Franck Métras* 1199, 1315

MEYER (GILBERT). — Influence de la structure des constituants des micelles cationiques sur leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrolyse alcaline de l'acétate et du laurate de *p*-nitrophényle 1599

MICHEL (ALAIN), MICHEL CEYSSON, ROGER SPITZ, JEAN VIALLE et ALAIN GUYOT. — Propriétés magnétiques des systèmes chelate de bis-éphédrine Cu^{II} composés halogénés, utilisés comme amorceurs des polymérisations radicalaires 1151

MICHEL (ANDRÉ). — Voir *Parant* (Mme *Colette*) et *divers* 495

MM. Pages

— Voir *Revel* (*Gilles*) et *divers* 153

MICHEL (PIERRE). — Voir *Hubert* (*Philippe-Henri*) et *divers* 1779

MIGINIAC (Mme PHILIPPE), née LÉONE GROIZELEAU. — Voir *Bernadou* (Mlle *Françoise*) et *divers* 1645

MIGNONAC (Mme JEAN-PAUL), née SYLVIANE MONDON, MM. JOSÉ ELGUERO et RENÉ LAZARO. — Systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3 *a* pentalène. Sur une nouvelle méthode de synthèse du méthyl-2 pyrazolo-[1.5-*a*] benzimidazole... 1533

MIGNOT (BERNARD) et ANDRÉ SIMON. — Cinétiques de transformation d'austénites enrichies en carbone et en azote par carbonitruration en phase gazeuse 49

MILANO (JEAN-CLAUDE), JEAN DOURIS et ANDRÉ MATHIEU. — Étude par résonance magnétique nucléaire en série fluorénique. Transmission d'effets électroniques dans le noyau fluorénique 899

MILAS (MICHEL). — Voir *Rinaudo* (Mme *Marguerite*) et *divers* 165, 1401

MILLOT (FRANÇOIS) et FRANÇOIS TERRIER. — Complexes de Meisenheimer : Analogies entre le mécanisme de formation des complexes résultant de l'interaction des ions CH_3O^- avec les dinitro-4.6 anisoles X-2 substitués et les dinitro-3.5 benzènes X-1 substitués. 327

MOLLET (LOUIS), DANIEL BODIOT et Mlle SCHÉHÉRAZADE DALICHAOUCH. — Étude du système $TlVO_3$-$AgVO_3$ 1413

MOLLIER (YVES). — Voir *Andrieu* (*Claude G.*) et *divers* 927

MOMPON (BERNARD), CHI-MAN HO et RAOUL TOUBIANA. — Sur la structure du pectorolide, nouvelle lactone sesquiterpénique isolée du *Vernonia pectoralis* Baker, Composées 1799

MONNAYE (BERNARD). — Voir *Garrault* (*Christian*) et *divers* 417

MONNERIE (LUCIEN). — Voir *Jasse* (*Bruno*) et *Kucien Monnerie* 811

— Voir *Lauprêtre* (Mme *Françoise*) et M. *Lucien Monnerie* 1069

— Voir *Lemoyne* (Mme *Chantal*) et *divers* 1163

MONTEL (GÉRARD). — Voir *Labarthe* (*Jean-Claude*) et *divers* 1175

— Voir *Labat* (*Christian*) et *divers* 1409

— Voir *Rey* (*Christian*) et *divers* 1385

— Voir *Trombe* (*Jean-Christian*) et *Gérard Montel* 1271

MONTIES (BERNARD). — Régulation par retroinhibition de la phénylalanineammonialyse par les acides cinnamiques *cis* et *trans* 1767

MOREAU (BERNARD). — Voir *Bory* (Mme *Sonia*) et *divers* 1323

MOREAU (Mme LUC), née FRANCINE CARROT. — Voir *Vialaret* (*Pierre*) et divers 1255

MOREAU (MICHEL). — Voir *Rigaudy* (*Jean*) et *divers* 1607

MOREAU (Mme PIERRE), née COLETTE PERRIER et M. GÉRARD DOUHERET. — Étude de la solvatation ionique dans les mélanges eau-acétonitrile 1493

MOREL (JEAN). — Voir *Chauvin* (*Philippe*) et *divers* 1453

— Voir *Maletras* (*Charles*) et *divers* 1305

MORET (JACQUES), ALAIN NORBERT et Mlle DANIELLE CACHAU-HERREILLAT. — Sur une nouvelle phase cristalline, $Li_4Te_2O_7$ dans le système Li_2O-TeO_2-TeO_3 677

MORNIROLI (JEAN-PAUL). — Voir *Le Corre* (*Christian*) et *divers* 1335

MORNON (JEAN-PAUL). — Voir *Lepicard* (Mme *Geneviève*) et *divers* 575, 657

MOTTE (JEAN-PIERRE). — Voir *Brice* (*Jean-François*) et *divers* 1015, 1093

— Voir *Gloeikler* (*Daniel*) et *divers* 273

MOUGIN (JACQUES) et JEAN ROYON. — Contribution à l'étude d'une électrode de comparaison utilisable dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Détermination du potentiel redox du fluor et de l'hydrogène 819

MUNIER (ROGER L.), Mlles BRIGITTE FAIVRE et ANNE-MARIE DRAPIER. — Autochromatographie de partage de composants de la phase mobile liquide 847

— Id. membres d'une série d'homologues.. 1445

MUSSETTA (Mme YVES), née MARIE-THÉRÈSE GRANDIDIER, MM. MOHAMED SELIM et NGUYEN QUANG TRINH. — Sur les configurations des hydroxy-4 et mercapto-4 pyrimidines et de leurs dérivés 1341

N

NÉEL (JEAN). — Voir *Aubry* (*André*) et *divers* 579, 1089

— Voir *Dellacherie* (Mme *Édith*) et M. *Jean Néel* 835

— Voir *Herbeuval* (Mme *Évelyne*) et *divers* 1659

NGUYEN (HOANG-PHUONG) et PIERRE CHABRIER. — Hydrolyse des sels internes de phosphate d'isothiouronium : préparation des dérivés monosubstitués de l'acide *o*-phosphorique 799

NGUYEN-HOANG-NAM. — Voir *Hoellinger* (*Henri*) et *divers* 715

NGUYEN HUY DUNG. — Voir *Thevet* (Mlle *Françoise*) et *divers* 1787

NGUYEN KIM CUONG. — Voir *Rigaudy* (*Jean*) et *divers* 1215 1607

NGUYEN MINH HOANG (Mme), née FRANÇOISE PESEUX. — Voir *Bernard* (*Jean*) et Mme *Françoise Nguyen Minh Hoang* 13

NGUYEN QUANG TRINH. — Voir *Mussetta* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers* 1341

NGUYEN THANH (THUONG) et PIERRE CHABRIER. — Nouvelle méthode de préparation des sels de sodium de monophosphoramides 213

NICLAUSE (MICHEL). — Voir *Gousty* (*Yvon*) et *divers* 1501

NIEPCE (JEAN-CLAUDE) et Mme GINETTE WATELLE-MARION. — A propos du concept de germination et croissance des germes dans le cas de réactions de décomposition endothermiques du type solide 1 → solide 2 + gaz 627

NIERLICH (Mme JEAN), née MARTINE TOCHE, Mmes PIERRETTE CHARPIN et PAULETTE HERPIN. — Mise en évidence et structure d'un dihydrate de fluorure de zinc 1

NOËL (Mme MICHEL), née CLAUDINE LE GUERN. — Voir *Lemoyne* (Mme *Chantal*) et *divers* 1163

NOËL (SERGE). — Voir *Lepingle* (Mlle *Viviane*) et *divers* 343

MM. Pages

NORBERT (ALAIN). — Voir *Moret* (*Jacques*) et *divers* ... 677

NORMANT (JEAN F.). — Voir *Bourgain* (Mlle *Monique*) et *divers* ... 1477
— Voir *Villieras* (*Jean*) et *divers* ... 433

NOUET (GÉRARD) et ALFRED DESCHANVRES. — Influence de l'azote sur le paramètre et sur les propriétés mécaniques du vanadium. 943

O

ODDON (YVES), Mme CLAUDE CARANONI et M. AYMOND TRANQUARD. — Étude radiocristallographique du sulfite double de thallium et de sodium $Tl_3Na(SO_3)_2$ ... 61

OSTERTAG (Mme HÉLÈNE) et Mme YVETTE ROBIN-CHASSAIN. — Peroxydation des amalgames de potassium et de sodium ... 771

OSTERTAG (Mme HÉLÈNE) et Mlle GENEVIÈVE VEISSE. — Réaction d'équilibre entre le sodium, le baryum et leurs chlorures fondus ... 591

OUAHES (RAMDANE). — Voir *Baour* (*Chabane*) et *divers* ... 1795

OUAHES (RAMDANE), Mme YAMOUNA MAOUCHE, Mlle MARIE-CLAIRE PERUCAUD et Mme PAULETTE HERPIN. — Mise en évidence d'un anion binucléaire dans un complexe carbonato de chrome (II). Structure atomique du complexe ... 281

P

PALAVIT (GÉRARD). — Voir *Lepingle* (Mlle *Viviane*) et *divers* ... 343

PALIARD (MAURICE), JEAN RIEU et CLAUDE GOUX. — Sur les systèmes de glissement d'un alliage fer-aluminium à 40 at. % d'aluminium, ordonné de structure L 2_0 ... 1259

PAPADIMITRIOU (GEORGES), RAYMOND COURRIER et JEAN-MARIE GENIN. — Étude cinétique de la première étape de décomposition de l'austénite d'une bainite Fe-C-Si à 0,9 % C et 3,85 % Si ... 739

PAQUER (DANIEL). — Voir *Andrieu* (*Claude G.*) et *divers* ... 927
— Voir *Lecadet* (*Daniel*) et *divers* ... 875

PARANT (Mme HUBERT), née COLETTE PASQUIER, MM. JEAN-CLAUDE BERNIER et ANDRÉ MICHEL. — Sur deux formes orthorhombiques de Fe_2WO_6 ... 495

PARDO (Mme GEORGES), née MARIE-PAULE HELOT, Mme MAUD JULIEN-POUZOL et M. JEAN FLAHAUT. — Les composés $AgLTe_2$ formés par les éléments des terres rares ... 599

PAREJA (PIERRE), Mme ANNIE AMARIGLIO et M. HENRI AMARIGLIO. — Observation d'états transitoires de l'activité catalytique du nickel dans l'hydrogénation de l'éthylène ... 1429
— Influence déterminante de traces d'oxygène sur l'activité catalytique du nickel et son maximum avec la température dans l'hydrogénation de l'éthylène ... 1505

PÂRIS (JACKY) et PIERRE BELIN. — Étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le méthanol en présence de donneurs de protons ... 987

PÂRIS (JACQUES M.). — Voir *Durand* (*Bernard*) et *divers* ... 1557

PARIS (Mlle JOËLLE). — Voir *Bargnoux* (*Pierre-Jean*) et *divers* ... 1041
— Voir *Espinasse* (*Michel*) et *divers* ... 527

PARIS (MICHEL), Mlle CHRISTIANE GHIRLANDA, MM. MARCEL CHAIGNEAU et LUCIEN GIRY. — L'acide Δ_1-tétrahydrocannabivarolique, nouveau constituant du *Cannabis sativa* L., ... 205

PÂRIS (RENÉ A.). — Voir *Durand* (*Bernard*) et *divers* ... 1557

PASTOL (JEAN-LOUIS). — Voir *Revel* (*Gilles*) et *divers* ... 153

PASTOUR (PAUL). — Voir *Bourguignon* (*Jean*) et *divers* ... 871
— Voir *Chauvin* (*Philippe*) et *divers* ... 1453

PATIN (HENRI). — Voir *Patin* (Mme *Claude*) et M. *Henri Patin* ... 311

PATIN (Mme HENRI), née CLAUDE BROCVIELLE et M. HENRI PATIN. — Fluxmétrie thermique : Influence du puits de chaleur sur la réponse du détecteur ... 311

PATTORET (ANDRÉ). — Voir *Perakis* (*Jean*) et *divers* ... 1357, 1513

PATURET (ALAIN). — Voir *Payard* (*Marc*) et *divers* ... 1603

PAULMIER (CLAUDE). — Voir *Maletras* (*Charles*) et *divers* ... 1305

PAULMIER (DANIEL). — Voir *Lepage* (*Jean*) et *Daniel Paulmier* ... 117

PAVLOV (Mme PAVLE), née SLAVKA ANGELOVSKA, Mme DANICA STEFANOVIĆ et M. VLADIMIR ARSENIJEVIĆ. — Réaction de Réformatsky sur le succinimide et un monoamide monoester de l'acide succinique : préparation des pyrrolidinones substituées. 1649

PAYARD (MARC), JACQUES COUQUELET et ALAIN PATURET. — Transposition chromone-coumarine : passage de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2 à l'azido-4 coumarine ... 1603

PELLOUX (ALBERT), PIERRE FABRY et CHARLES DÉPORTES. — Sur les propriétés de l'oxyfluorure de lanthane comme électrolyte solide ... 241

PERAKIS (JEAN), CHRISTIAN CHATILLON et ANDRÉ PATTORET. — Spectrométrie de masse à haute température. Détermination des énergies d'atomisation des molécules gazeuses Cu_2 et AlCu ... 1357
— Spectrométrie de masse à haute température. Propriétés thermodynamiques des alliages liquides Al-Cu ... 1513

PERCHERON (FRANÇOIS). — Voir *Desveaux* (Mme *Nicole*) et M. *François Percheron* ... 355

PERCHERON (Mme SERGE), née ANNICK GUÉGAN. — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers* ... 995

PERICHET (GÉRARD) et BERNARD POUYET. — Rendements quantiques de luminescence de l'aniline en solution ... 37

PERNOUX (ÉMILE). — Voir *Guichon* (*Gilbert*) et *divers* ... 1751

PERRAULT (GEORGES-GABRIEL). — Variations expérimentales en fonction du pH du potentiel de repos de l'électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses alcalines ... 1437

MM. Pages

PERRET (RENÉ) et PIERRE COUCHOT. — Sur une famille rhomboédrique de sulfates doubles d'étain IV $M^{II}Sn(SO_4)_3$ (M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd) 85
— Sur une famille monoclinique de sulfates doubles de titane IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$, M^{II}=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd 507
PERRIN (LOUIS). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers* 1561
PERROT (MICHEL) et JEAN LASCOMRE. — Influence des chocs moléculaires sur la diffusion Raman isotrope du chlorure d'hydrogène gazeux perturbé par de l'azote 25
PERROT (PIERRE). — Voir *El Ghandour* (*Mohamed F.*) et *Pierre Perrot* 413
— Voir *Saby* (*Carnot*) et *divers* 185
PERROT (ROGER). — Voir *Dumoulard* (*Jean-Pierre*) et *Roger Perrot* 1417
PERUCAUD (Mlle MARIE-CLAIRE). — Voir *Ouahes* (*Ramdane*) et *divers* 281
PETIT (ANDRÉ). — Voir *Piette* (*Jean-Louis*) et *divers* 1035, 1611
PETIT (GEORGES) et Mlle CHRISTIANE BOURLANGE. — Analyse cryométrique du mécanisme de la syncristallisation en milieu sel fondu 1485
PETITET (JEAN-PIERRE). — Voir *Denielou* (*Lucien*) et *divers* 449
PHILIBERT (BERNARD) et PAUL POIX. — Mise en évidence de deux phases nouvelles dans le système Ba_3UO_6, $x\,Er_2O_3$ 595
PICARD (GÉRARD). — Voir *Vilaverde* (*Jean-Pierre*) et *divers* 669
PICAVET (Mme JEAN-PAUL), née GHYSLAINE BERNARD. — Voir *Dessaux* (Mlle *Odile*) et *divers* 635
PICHAT (LOUIS). — Voir *Hoellinger* (*Henri*) et *divers* 715
PIERRE (JEAN-LOUIS). — Voir *Handel* (*Henri*) et *divers* 511
— Voir *Le Goaller* (*Raymond*) et *Jean-Louis Pierre* 193
PIETTE (JEAN-LOUIS), ANDRÉ PETIT et MARCEL RENSON. — Halogénures de tellurényle. II : Synthèse d'arylidène-2 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) tellurophènes (« Telluroaurones ») 1035
— *Erratums* 1611
PIFFARD (YVES). — Voir *Marchand* (*René*) et *divers* 177
PINAZZI (CHRISTIAN) et Mlle DANIÈLE REYX. — Méthathèse entre le cyclooctadiène-1.5 et l'octène-4; obtention de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques 1077
PINSKY (LÉONARDO). — Voir *Rigny* (*Paul*) et *divers* 1223
PIRO (JEAN). — Voir *Verdier* (*Edgar*) et *divers* 467
PISLOT (JEAN-MARC) et SERGE COMBET. — Détermination spectrophotométrique des constantes d'acidité de quelques acides *o*-thymotiques substitués 491
PIZZALA (LOUIS) et HUBERT BODOT. — Interactions intramoléculaires. Étude RMN de la configuration et de la conformation des deux triméthyl-1.3.6 méthoxycarbonyl-3 bicyclo-(4.1.0) heptanes; utilisation de faibles concentrations d'un réactif de déplacement. 1267
PLOQUIN (JEAN), LOÏC SPARFEL, GUILLAUME LE BAUT. — Influence de la dimérisation sur les coefficients de partage des γ-pyrophtalones 1461
POILBLANC (RENÉ). — Voir *Maisonnat* (*André*) et *divers* 1263
POIX (PAUL). — Voir *Harari* (Mlle *Dominique*) et M. *Paul Poix* 265
— Voir *Philibert* (*Bernard*) et *Paul Poix* 595
POMMERY (JEAN). — Voir *Grimblot* (*Jean*) et *divers* 331
POMMIER (CLAUDE). — Voir *Éon* (*Claude*) et *divers* 1337
PONS (JEAN-NOËL). — Voir *Stern* (Mme *Martine*) et *divers* 673
PONS (JEAN-NOËL), JACKY ROGER et Mme MARTINE STERN. — Sur le bis-trithiocarbonatonickelate (II) de nickel (II) hexammine de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$ 855
PORTHAULT (MAURICE). — Voir *Burdin* (*André*) et *divers* 65, 173
PORTIER (JOSIK). — Voir *Ravez* (*Jean*) et *divers* 77
POTARD (CLAUDE). — Voir *Rosen de Kurlat* (Mme *Marta*) et *divers* 487, 567
POTIER (PIERRE). — Voir *Husson* (*Henri-Philippe*) et *divers* 1039
POTIER (PIERRE) et MAURICE - MARIE JANOT. — Sur la biogenèse des alcaloïdes indoliques du groupe de l'ellipticine 1727
POULET (GILLES), GEORGES LE BRAS et JEAN COMBOURIEU. — Détection du radical ClO par spectrométrie de masse et étude de sa réactivité 463
POUPAT (Mlle CHRISTIANE). — Voir *Husson* (*Henri-Philippe*) et *divers* 1039
POURADIER (JACQUES). — Voir *Cugnac-Pailliotet* (Mme *Anne de*) et *divers* 1331
POUS (OLIVIER DE), LOUIS ALBERT et JEAN-CLAUDE ACHARD. — Préparation et propriétés magnétiques de l'oxyde mixte $EuYb_2O_4$ 763
POUYET (BERNARD). — Voir *Perichet* (*Gérard*) et *Bernard Pouyet* 37
POYET (PIERRE). — Voir *Wyjadlowski* (*Thadée*) et *divers* 383
PROST (MICHEL). — Voir *Mentzen* (*Bernard*) et *Michel Prost* 229
PROTAS (JEAN). — Voir *Aubry* (*André*) et *divers* 579, 1089
— Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers* 407, 1171
— Voir *Malaman* (*Bernard*) et *divers* 665
PROUST (JACQUES ÉMILE) et Mme LISBETH TER-MINASSIAN-SARAGA. — Effet sur l'énergie d'adhésion, de la structure d'un support solide et de l'orientation à son interface d'un cristal liquide nématique 1731
PUIG (JEAN-RENÉ). — Voir *Marchand* (*Joseph*) et *divers* 1771

Q

QUEGUINER (GUY). — Voir *Bourguignon* (*Jean*) et *divers* 871
QUEROIX (Mme MICHEL), née SOLANGE TRAVERS et M. JEAN GARDENT. — Préparation de trichlorométhyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Leur conversion en alcoxyméthyl-1 isoquinoléines 703
QUINIOU (HERVÉ). — Voir *Reliquet* (*Alain*) et *divers* 1119

MM. Pages
QUIVORON (CLAUDE). — Voir *Lafuma* (Mme *Françoise*) et *divers* 319
— Voir *Lafuma* (Mme *Françoise*) et M. *Claude Quivoron* 359
— Voir *Laval* (*Christian*) et *Claude Quivoron*. 743

R

RABAT (JEAN-PIERRE) et JEAN-LOUIS VERNET. — Étude de la télomérisation du styrène et des chloroéthanes par catalyse redox 1699
RAMBAUD (RENÉ). — Oxydation duplicative du chloro-2 butène-3 oate de méthyle 719
— Voir *Chou* (*Sithan*) et *divers* 445, 1219
RAULET (CLAUDE). — Contribution à l'étude d'aldéhydes et de cétones conjugués renfermant un groupement $CCl_2=C(C_6H_5)$... 903
RAULIN (FRANÇOIS). — Voir *Bloch* (Mme *Suzanne*) et *divers* 915
RAVEAU (BERNARD). — Voir *Desgardin* (*Gilbert*) et *divers* 851, 1101
RAVEZ (JEAN), JEAN GRANNEC, JOSIK PORTIER et PAUL HAGENMULLER. — Sur quelques nouvelles phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » contenant du thallium monovalent 77
RAYNAUD (JEAN). — Voir *Cazaux* (*Louis*) et *divers* 687
REBOUILLAT (JEAN-PAUL). — Voir *Déportes* (*Jacques*) et *divers* 1393
REDOUTE (JEAN-PIERRE). — Voir *Barres* (Mlle *Marguerite*) et *divers* 363
REGNIER (JEAN F.). — Voir *Sempère* (*Robert*) et *Jean F. Regnier* 1587
RELIQUET (ALAIN) et Mme FRANÇOISE RELIQUET-CLESSE. — Méthylation et acétylation d'amino-3 propénimines substituées. 429
RELIQUET (ALAIN), Mme FRANÇOISE RELIQUET-CLESSE et M. HERVÉ QUINIOU. — Synthèse de vinylogues de sels d'amidinium nitrés ou halogénés sur le carbone 2 et d'aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals 1119
RELIQUET (Mme ALAIN), née FRANÇOISE CLESSE. — Voir *Reliquet* (*Alain*) et *divers*. 1119
— Voir *Reliquet* (*Alain*) et Mme *Françoise Reliquet-Clesse* 429
REMPP (PAUL). — Voir *Haeringer* (*Arnaud*) et *divers* 1711
RENAUD (ROBERT). — Voir *Zenaïdi* (*Nézih*) et *divers* 1297
RENSON (MARCEL). — Voir *Piette* (*Jean-Louis*) et *divers* 1035, 1611
RESTITUITO (Mme FRANÇOISE) et M. JEAN-PIERRE FAURIE. — Sur le système CeO_2-MoO_2-$CdMoO_4$ 783
REVEL (GILLES). — Voir *Da Cunha Belo* (*Manuel*) et *divers* 245
REVEL (GILLES), JEAN-LOUIS PASTOL, JEAN-CLAUDE ROUCHAUD et ANDRÉ MICHEL. — Sur les possibilités de purification du cérium par fusion de zone 153
REVIAL (GILBERT). — Voir *Ficini* (Mlle *Jacqueline*) et *divers* 883
REY (CHRISTIAN), JEAN-CHRISTIAN TROMBE et GÉRARD MONTEL. — Sur la rétention de l'oxygène moléculaire par le réseau de certaines apatites alcalino-terreuses 1385
REYNAUD (FRANÇOIS). — Voir *Coulomb* (*Pierre*) et *divers* 41

MM. Pages
REYX (Mlle DANIÈLE). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et Mlle *Danièle Reyx* 1077
RICHARD (Mlle HÉLÈNE) et M. CLAUDE LUSSAN. — Influence du solvant sur le spectre RMN des têtes polaires de phospholipides 1345
RICHON (DOMINIQUE). — Voir *Wóycicka* (Mme *Maria*) et *divers* 983
RIEU (JEAN), — Voir *Paliard* (*Maurice*) et *divers* 1259
RIGAUDY (JEAN), Mme JOËLE BARANNE-LAFONT, MM. MICHEL MOREAU et NGUYEN KIM CUONG. — Transformations thermiques du photooxyde d'anthracène... 1607
RIGAUDY (JEAN), RÉGIS DUPONT et NGUYEN KIM CUONG. — Un nouveau mode général d'évolution des photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoxylés en 1-4 : l'isomérisation en époxycéto-acétals par migration transannulaire de restes alcoxyle 1215
RIGNY (PAUL), LÉONARDO PINSKY et JEAN-MARC WEULERSSE. — Résonance paramagnétique électronique des ions 11-molybdo (et tungsto)-1 ferri^III^-1 silicates 1223
RIMLINGER (LUCIEN) et CHRISTIAN LECORRE. — Structure ordonnée de la solution solide Fe-18 at. Ge 735
RINAUDO (Mme JEAN), née MARGUERITE DUHEM, MM. BERNARD LOISELEUR et MICHEL MILAS. — Étude de l'enthalpie de dissociation et de sélectivité des carboxyméthylcelluloses à densité de charge variable. 165
RINAUDO (Mme JEAN), MM. JEAN MAZET et MICHEL MILAS. — Propriétés thermodynamiques des polyanions à densité de charge variable 1401
RIPS (RICHARD). — Voir *Derappe* (*Christian*) et *Richard Rips* 1573
RIQUELME (Mlle ROSE-MARIE). — Voir *Robba* (*Max*) et *divers* 93, 1591
RIVAIL (JEAN-LOUIS). — Voir *Goulon* (*José*) et *divers* 907
ROBBA (MAX), Mme PAULETTE TOUZOT et Mlle ROSE-MARIE RIQUELME. — Synthèse de tétrahydro-5.6.7.8 benzo-(1) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines 93
— Étude des [1]-benzothiéno-[3.2-*d*] pyrimidines 1591
ROBBE (YVES). — Voir *Joyeux* (*Pierre*) et *divers* 723
ROBERT (LOUIS), ZOUBIR KESSAISSIA et Mlle GHEZALLA TABAK. — Analogie de comportement de la surface de l'eau et de la surface des gels de silice du point de vue de l'adsorption 451
ROBIN (Mme MAX), née YVETTE CHASSAIN. — Voir *Osterlag* (Mme *Hélène*) et Mme *Yvette Robin-Chassain* 771
ROBINEAU (MICHEL). — Voir *Zins* (*Daniel*) et *Michel Robineau* 951, 1293
ROBISSON (Mlle ODETTE). — Voir *Hedayatullah* (*Mir*) et *divers* 863
ROGER (JACKY). — Voir *Pons* (*Jean-Noël*) et *divers* 855
— Voir *Stern* (Mme *Martine*) et *divers* 673
ROLLIN (PATRICK). — Autocondensation de cyclohexanones β et γ-substituées catalysée par le sodium métallique 695
ROMANETTI (ROBERT). — Voir *Barres* (Mlle *Marguerite*) et *divers* 363

MM. Pages

RONFARD-HARET (JEAN-CLAUDE). — Voir *Chachaty* (*Claude*) et *divers* 535

ROQUES (BERNARD). — Voir *Malaman* (*Bernard*) et *divers* 665

ROQUES (Mme BERNARD), née GENEVIÈVE RICHARD. — Voir *Herbeuval* (Mme *Évelyne*) et *divers* 1659

ROSEN (Mme MARTA) [Mme DAVID DE KURLAT], MM. CLAUDE POTARD, PIERRE HICTER et PIERRE DESRÉ. — Mesure des coefficients d'autodiffusion $D^{SbIn}_{Sb^*}$ et $D^{SbIn}_{In^*}$ dans l'alliage liquide SbIn. Étude de leurs variations avec la concentration 487

— Id. dans les alliages liquides SbIn. Étude de leurs variations avec la température à la composition équiatomique 567

ROSSO (JEAN-CLAUDE). — Voir *Carbonnel* (Mme *Luce*) et *divers* 619

ROSSO (JEAN-CLAUDE) et Mme LUCE CARBONNEL. — A propos d'une nouvelle famille d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathartes cubiques : le système eau-pyrroline 1389

ROSSO (JEAN-CLAUDE), JACQUES KALOUSTIAN et Mme LUCE CARBONNEL. — Le système binaire eau-thiazole 455

ROUCHAUD (JEAN-CLAUDE). — Voir *Revel* (*Gilles*) et *divers* 153

ROUESSAC (FRANCIS). — Voir *Haslouin* (*Jany*) et *Francis Rouessac* 1691

ROUSSY (GEORGES). — Diagonalisation approchée par blocs d'une matrice hermitique et transformations de Van Vleck successives. 1081

— Voir *Demaison* (*Jean*) et *divers* 967

ROUSTAN (JEAN-CLAUDE). — Voir *Devienne* (*F.-Marcel*) et *Jean-Claude Roustan* 923

ROUXEL (JEAN). — Voir *Bichon* (*Jean*) et *divers* 1283

— Voir *Royer* (*Alain*) et *divers* 1021

ROYER (ALAIN), Mme ANNIE LE BLANC-SOREAU et M. JEAN ROUXEL. — Structure de la phase $Ti_{1/6}NbS_2$ 1021

ROYON (JEAN). — Voir *Mougin* (*Jacques*) et *Jean Royon* 819

RULMONT (ANDRÉ). — Préparation et structure du fluoroiodure de plomb PbFI 775

RYAN (RICHARD J.). — Voir *Julia* (*Sylvestre*) et *Richard J. Ryan* 1565

S

SABY (CARNOT), PIERRE PERROT et GABRIEL TRIDOT. — Pressions d'oxygène obtenues par mesures des forces électromotrices de piles à électrolyte solide. Applications aux équilibres Fe_3O_4-Fe_2O_3 et Cu-Cu_2O 185

SAFFIOTI (WALDEMAR). — Voir *Boodts* (*Julien F. C.*) et *Waldemar Saffioti* 755

SAINT-PAUL (PIERRE). — Voir *Berge* (*Philippe*) et *Pierre Saint-Paul* 1747

SALA-PALA (JEAN). — Voir *Edwards* (*Anthony J.*) et *divers* 1377

SAMAT (ANDRÉ). — Voir *Kheddar* (Mlle *Nadia*) et *divers* 653

SANDSTRÖM (JAN). — Voir *Chavigny* (Mme *Josette*) et *divers* 1143

SANTUS (RENÉ). — Voir *Walrant* (*Paul*) et *divers* 149

SARRAZIN (MARCEL). — Voir *Galy* (*Jean-Pierre*) et *divers* 791

MM. Pages

SAUMAGNE (PIERRE). — Voir *Le Nours* (*Henri*) et *divers* 1703

SAUX (MICHEL) et JEAN GALY. — Structure cristalline de MgV_3O_8 β 81

SAVALL (ANDRÉ). — Voir *Lacoste* (*Germain*) et *divers* 189

SCHMITT (BERNARD). — Voir *Marandel* (*Joël*) et *Bernard Schmitt* 1509

SCHMITZ (PATRICE), Mme MONIQUE GROS et M. ROGER I. BEN-AÏM. — Évolution du système ternaire pentane-oxygène-dioxyde d'azote en phase gazeuse : compétition entre deux mécanismes réactionnels 1541

SCHOTT (JACQUES). — Sur la mesure des coefficients de Soret par la méthode thermogravitationnelle. Conséquences sur l'étude de la sélectivité des cristallisations naturelles. 459

SCHUTZ (RICHARD A.). — Nouveaux aspects de la fatigue des fibres textiles 939

SCHUTZ (RICHARD A.), MICHEL SOTTON et HENRI SUGIER. — Modification de structure de fibres acryliques par fatigue mécanique.. 999

SEGUIN (JEAN-PAUL). — Voir *Beaupère* (*Daniel*) et *divers* 1123

SELEGNY (ÉRIC). — Voir *Demarty* (*Maurice*) et *Éric Selegny* 1549

— Voir *Merle-Aubry* (Mme *Liliane*) et *divers*. 249

SELIM (MOHAMED). — Voir *Mussetta* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers* 1341

SEMPÈRE (ROBERT) et JEAN F. REGNIER. — Temps de relaxation spin-réseau et temps de corrélation de rotation de quelques bromures aliphatiques 1587

SERPINET (JOSEPH). — Voir *Daneyrolle* (*Charles*) et *divers* 129

SETTON (RALPH). — Voir *Le Guilly* (*Lionel*) et *divers* 867

SIEPRAWSKI (MICHEL) et ROGER COHEN-ADAD. — Le système ternaire $CoSO_4$-N_2H_4-H_2O; étude de l'isotherme + 25°C 1791

SIGWALT (PIERRE). — Voir *Audureau* (*Joël*) et *divers* 53

SIMON (ANDRÉ). — Voir *Lorenzo* (*Alfredo*) et *André Simon* 157

— Voir *Mignot* (*Bernard*) et *André Simon* 49

SIMONET (JACQUES). — Voir *Doupeux* (*Henri*) et *Jacques Simonet* 101

SIRET (PATRICE). — Voir *Duhamel* (*Pierre*) et *divers* 519, 1319

SLIM (DAVID R.). — Voir *Edwards* (*Anthony J.*) et *divers* 1377

SOCHET (LOUIS-RENÉ). — Voir *Agkpo* (*Akissi*) et *Louis-René Sochet* 631

SOHM (JEAN-CLAUDE). — Voir *Machat* (*Jean-Yves*) et *Jean-Claude Sohm* 375

SOTIROPOULOS (JEAN) et Mlle ANNE-MARIE LAMAZOUÈRE. — Sur la structure et la configuration de trois polysulfures dérivés du dimercaptométhylène-3 camphre 1115

SOTTO (Mlle MICHELINE). — Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels sur électrodes d'or monocristallines d'orientation {110} et {100} au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique 141

SOTTON (MICHEL). — Voir *Schutz* (*Richard A.*) et *divers* 999

SOUCHAY (PIERRE). — Voir *Armand* (*Joseph*) et *divers* 97, 691

MM. Pages

— Voir *Tézé* (*André*) et *Pierre Souchay* 1525

SOUCHAY (Pierre), Stéphane DESWARTE et Christian BELLEC. — Tautomérie hydrazone-ène-hydrazine de dérivés des nitriles β-carbonylés 1457

SOUCHAY (Pierre) et Pierre GOUZERH. — Réduction électrochimique et par les sels chromeux des acides picolylaminodiacétiques. 539

SOUFFLET (Jean-Pierre), Dominique COMMEREUC et Yves CHAUVIN. — Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. Forme possible des intermédiaires 169

SOULIER (Jacques). — Voir *Bastide* (*Jean*) et *divers* 113

SOUQUET (Jean-Louis). — Voir *Azandegbe* (*Eni*) et *divers* 1247

SPACH (Gérard). — Voir *Lotz* (*Bernard*) et *divers* 1715

SPACH (Gérard) et Frédéric HEITZ. — Sur deux formes hélicoïdales du poly-D-L-glutamate de benzyle alterné 1373

SPARFEL (Loïc). — Voir *Ploquin* (*Jean*) et *divers* 1461

SPASSKY (Mme Daniel), née Annick PASTEUR. — Voir *Jallabert* (Mme *Colette*) et Mme *Annick Spassky* 879

SPITZ (Roger). — Voir *Michel* (*Alain*) et *divers* 1151

STASI (Michel). — Voir *Gantchenko* (*Vladimir*) et *divers* 563

STEFANOVIĆ (Mme Siniša), née Danica PAVOLVIĆ. — Voir *Pavlov* (Mme *Slavka*) et *divers* 1649

STERN (Mme Jean), née Martine PRUNET. — Voir *Pons* (*Jean-Noël*) et *divers* 855

STERN (Mme Jean), MM. Jean-Noël PONS et Jacky ROGER. — Spectre infrarouge du solide $Ni(NH_3)_3CS_3$ 673

STESSIN (Serge) et Claude CLÉMENT. — Analyse conformationnelle d'esters aliphatiques par diffusion Rayleigh dépolarisée 261

STRAZIELLE (Claude). — Voir *Hert* (*Marius*) et *divers* 395

STREITH (Jacques). — Voir *Frankowski* (*Andrzej*) et *Jacques Streith* 959

STRZELECKI (Leszek). — Voir *Liebert* (*Lionel*) et *Leszek Strzelecki* 647

STURTZ (Georges) et Bernard CORBEL. — Action du *n*-butyllithium sur quelques dialkyl et bis-diméthylamido phosphates de benzyle substitué. Réarrangement phosphate phosphonate 1807

SUGIER (André). — Voir *Brunelle* (*Jean-Pierre*) et *André Sugier* 1545

SUGIER (Henri). — Voir *Schutz* (*Richard A.*) et *divers* 999

SUQUET (Mme Yves), née Hélène BONNET. — Voir *Baour* (*Chabane*) et *divers* 1795

SURZUR (Jean-Marie), Gérard BASTIEN, Michel-Pierre CROZET et Claude DUPUY. — Hétérocyclisation alkylante par photolyse de sulfures éthyléniques 289

SYMONDS (Patrick). — Voir *Lacoste* (*Germain*) et *divers* 189

T

TABAK (Mlle Ghezalla). — Voir *Robert* (*Louis*) et *divers* 451

MM. Pages

TABOURIER (Pierre) et Christian DRUON. — Étude de la surface active d'une zéolithe 13 X par R. P. E. et absorption diélectrique. 1425

TACHEZ (Michel). — Voir *Mercier* (*René*) et *divers* 1275

TACHEZ (Michel), François THÉOBALD, Joseph TUDO et Gérard LAPLACE. — Réduction hydrothermale de l'oxyde vanadique V_2O_5 par le dioxyde de soufre SO_2 1187

TACHOIRE (Henri). — Voir *Barres* (Mlle *Marguerite*) et *divers* 363

TAKENOUTI (Hisasi). — Voir *Epelboin* (*Israël*) et *divers* 145

TALBOT (Mme Pierre), née Simone BESNARD. — Voir *Gourmelon* (*Alain*) et *divers* 1651

TATIBOUËT (Frank). — Voir *Le Guilly* (*Lionel*) et *divers* 867

TCHAPLA (Alain). — Voir *Mazaleyrat* (*Jean-Paul*) et *divers* 611

TCHOUBAR (Mlle Bianca). — Voir *Filleux-Blanchard* (Mme *Marie-Louise*) et Mlle *Bianca Tchoubar* 707

TÉNÈBRE (Louis). — Voir *Lizé* (Mme *Annick*) et M. *Louis Ténèbre* 975

TÉOULE (Robert). — Voir *Cadet* (*Jean*) et *Robert Téoule* 1743

TEQUI (Christophe). — Voir *Denielou* (*Lucien*) et *divers* 449

TERAO (Nobuzo). — Quelques observations sur la formation et la structure du chromite de lanthane, $LaCrO_3$. La phase à température ambiante 5

— Id. La phase à haute température 125

TER-MINASSIAN (Mme Waïk), née Lisbeth SARAGA. — Voir *Hendrikx* (Mme *Yolande*) et Mme *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga* 1065

— Voir *Proust* (*Jacques Émile*) et Mme *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga* 1731

TERRIER (François). — Voir *Millot* (*François*) et *François Terrier* 327

TEYSSEDRE (Bernard). — Voir *Billy* (*Michel*) et *Bernard Teyssedre* 421

TÉZÉ (André) et Pierre SOUCHAY. — Sur quelques propriétés des métalli-11-tungstosilicates 1525

THANG (Do Cao). — Voir *Jacquignon* (*Pierre*) et *divers* 699

THÉOBALD (François). — Voir *Mercier* (*René*) et *divers* 1275

— Voir *Tachez* (*Michel*) et *divers* 1187

THERASSE (Mlle Monique). — Voir *Labarthe* (*Jean-Claude*) et *divers* 1175

THEVET (Mlle Françoise), MM. NGUYEN HUY DUNG et Christian DAGRON. — Contribution à l'étude des systèmes formés par le sulfure stanneux et l'iodure ou le bromure stanneux 1787

THOMAS (Daniel). — Voir *Boivin* (*Jean-Claude*) et *divers* 1105

THOZET (Alain). — Voir *Hubert* (*Philippe-Henri*) et *divers* 1779

THUILLIER (André). — Voir *Lecadet* (*Daniel*) et *divers* 875

TONNARD (François). — Voir *Dorange* (*André*) et *divers* 1057

TOUBIANA (Raoul). — Voir *Mompon* (*Bernard*) et *divers* 1799

MM. Pages

TOUBOUL (Marcel) et Mlle Christiane CUCHE. — Sur la préparation de l'orthovanadate de thallium trivalent 1191
TOUGARD (Pierre). — Voir *Lefebvre-Soubeyran* (Mme *Odette*) et M. *Pierre Tougard* 403
TOUPANCE (Gérard). — Voir *Bloch* (Mme *Suzanne*) et *divers* 915
TOURNOUX (Michel). — Voir *Ganne* (*Marcel*) et *Michel Tournoux* 1755
— Voir *Marchand* (*René*) et *divers* 177
TOUZAIN (Philippe). — Le système rubidium-hydroxyde de rubidium 1583
TOUZOT (Mme Yves), née Paulette JOURDE. — Voir *Robba* (*Max*) et *divers* 93, 1591
TRANQUARD (Aymond). — Voir *Oddon* (*Yves*) et *divers* 61
TRAVERSE (Jean-Pierre) et René BERJOAN. — Étude radiocristallographique à haute température du chromite de lanthane. 1167
TRICOT (Roland). — Voir *Gelas* (*Bernard de*) et *divers* 1707
TRIDOT (Gabriel). — Voir *Bavay* (*Jean-Claude*) et *Gabriel Tridot* 1025
— Voir *Boivin* (*Jean-Claude*) et *divers* 1105
— Voir *Saby* (*Carnot*) et *divers* 185
TROCCAZ (Michel). — Voir *Daneyrolle* (*Charles*) et *divers* 129
TROCHET (Mme Jean-Jacques), née Janine LAMANDÉ. — Voir *Leclercq* (Mme *Ginette*) et *divers* 1353
TROMBE (Jean-Christian). — Voir *Rey* (*Christian*) et *divers* 1385
TROMBE (Jean-Christian) et Gérard MONTEL. — Sur le spectre d'absorption infrarouge des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes 1271
TROPIS (Michel) et Philippe DURAND. — Description des orbitales σ et π de la molécule d'éthylène par une base réduite de fonctions gaussiennes sphériques 1775
TSAPLINE (Bernard). — Sur de nouvelles fonctions d'onde gaussiennes de l'atome d'hydrogène 253
— Orbitales atomiques et exposants 335
TUDO (Joseph). — Voir *Tachez* (*Michel*) et *divers* 1187
TUDO (Joseph) et Bernard JOLIBOIS. — Contribution à l'étude des sels de thallium III : les sulfates $NH_4Tl(SO_4)_2$ et $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$ .. 347
TUDO (Joseph) et Gérard LAPLACE. — Préparation et étude du sulfate acide de vanadium trivalent : $HV(SO_4)_2, 4\,H_2O$ 277

U

UCCIANI (Eugène). — Voir *Bensimon* (*Yves*) et *Eugène Ucciani* 683
— Voir *Laï* (*Richard*) et *Eugène Ucciani* 425

V

VALDELIÈVRE (Marcel), Gérard DECHY et Jean-Marie LEROY. — Étude par spectroscopies infrarouge, de résonance paramagnétique électronique et de photoélectrons, de l'interaction des gaz partenaires propylène-oxygène avec l'hémipentoxyde de vanadium 1179
VALLADAS (Mme Georges), née Suzanne DUBOIS et Mlle Michèle CAIN. — Contribution à l'étude des complexes de Pd (II) et de l'histamine 1003
VANDAMME (Roger) et Roger I. BEN-AÏM. — Modification des limites de flammes froides par addition d'inerte 1239
VANDENBORRE (Mme Marc), née Marie-Thérèse MARTIN. — Voir *Gillier-Pandraud* (Mme *Hélène*) et *divers* 411
VANDENBULCKE (Lionel) et Guy VUILLARD. — Formation d'une couche de carbure de zirconium sur le graphite 1759
VAN DER POORTEN (Henry). — Voir *Bernard* (*Jean-Pol*) et *divers* 587
VANDORPE (Bernard), Michel DRACHE et Bernard DUBOIS. — Les chlorosulfates mixtes de gallium et de métal alcalin $M_IGa(SO_3Cl)_4$ (M_I = Li, Na, K). Préparations-Caractérisations de $LiGa(SO_3Cl)_4$ et $NaGa(SO_3Cl)_4$ 73
VANGELISTI (René) et Albert HEROLD. — Étude des composés graphite - trichlorure d'or 1109
VAST (Pierre). — Voir *Kebir* (Mme *Assia*) et M. *Pierre Vast* 503
VEDEL (Jacques). — Voir *Vilaverde* (*Jean-Pierre*) et *divers* 669
VEISSE (Mlle Geneviève). — Voir *Ostertag* (Mme *Hélène*) et Mlle *Geneviève Veisse* 591
VENIEN (Frédéric). — Voir *Dorange* (*André*) et *divers* 1057
VERDIER (Alain). — Voir *Bonnet* (*Jacques*) et *divers* 515
VERDIER (Edgar), Jean PIRO et Élias BOU KARAM. — Détermination de la charge à une interface mercure - solution. 467
VERDIER (Patrick), Roger MARCHAND et Jean LANG. — Préparation et étude d'un nitrure de formule CaGaN 607
VERGNAUD (Jean-Maurice). — Voir *Fatscher* (*Michel*) et *Jean-Maurice Vergnaud* .. 1617
— Voir *Granger* (*Robert*) et *Jean-Maurice Vergnaud* 475
VERGNOL (Jacques). — Voir *Fargeot* (*Dominique*) et *divers* 639
VERNET (Jean-Louis). — Voir *Rabat* (*Jean-Pierre*) et *Jean-Louis Vernet* 1699
VERTUT (Mlle Marie - Claire), MM. Jean - Pierre FAYET, Gérard CHASSAING et Louis CAZAUX. — Moments dipolaires et analyse conformationnelle de chloro-5 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2 843
VIAL (Fernand), Bernard HOCHEID, Claude BEAUVAIS. — Étude des transformations en conditions isothermes de l'alliage de titane β_{III} 1441
VIALARET (Pierre), Mme Francine MOREAU, M. André BESSIS et Mme Colette DIMITROV. — Sur la création et l'élimination des défauts ponctuels dans le zirconium irradié à 24 K 1255
VIALLARD (André). — Voir *Woycicka* (Mme *Maria*) et *divers* 983
VIALLE (Jean). — Voir *Michel* (*Alain*) et *divers* 1151
VIARD (Bernard), Jacques AMAUDRUT et Claude DEVIN. — Action du chlorure de nitrosyle sur l'oxydichlorure de titane. 1279
VIATOUR (Philippe), Jacques GOUZOU et Jean-Marie DRAPIER. — Mécanismes struc-

MM. Pages

turaux de la déformation plastique dans un alliage à austénite métastable 1251

VIDAL (Bernard). — Voir *Marteel* (*Jean-Pierre*) et *divers* 731

VIEL (Claude). — Voir *Doré* (*Jean-Christophe*) et *Claude Viel* 1641, 1675

VIELES (Pierre) et Alain BONNIOL. — Détermination de la constante de formation du complexe chrome III tris L-α-alanine par dichroïsme circulaire 1769

VIE LE SAGE (Renaud) et Bernard GRUBIS. — (Analyse par fluorescence X). Nature du fond continu au voisinage d'une raie en émission de fluorescence X. Application à l'élimination des différentes causes d'erreur lors du dosage de faibles teneurs en hafnium dans des oxydes de zirconium 759

VIGLA (Dominique). — Voir *Bourbigot* (Mme *Yveline*) et *divers* 547

VILAVERDE (Jean-Pierre), Gérard PICARD et Jacques VEDEL. — Étude du domaine d'acidité de l'hydrogénosulfate de potassium fondu, au moyen d'une électrode de verre. 669

VILLAIN (Jean-Pierre). — Voir *Fargeot* (*Dominique*) et *divers* 639

VILLIERAS (Jean). — Voir *Bourgain* (Mlle *Monique*) et *divers* 1477

VILLIERAS (Jean), Mme Cathy BACQUET et M. Jean F. NORMANT. — Synthèse régiospécifique de α-halocétones par transposition de carbénoïdes α-alcoolates 433

VINCENT (Emile Jean). — Voir *Galy* (*Jean-Pierre*) et *divers* 791

VINÇON (Gérard). — Voir *Duboudin* (Mme *Françoise*) et *divers* 1469

VINSON (Jean-Marc) et Jean-Pierre FAURIE. — Sur de nouvelles phases non stœchiométriques de structure pyrochlore d'antimoniates alcalins et de terres rares 1183

VIOVY (Roger). — Voir *Hochapfel* (Mme *Ambjörg*) et *divers* 221

VOSSOUGH (Mlle Zahra). — Voir *Bessière* (*Jean-Marie*) et *divers* 307

VUILLARD (Guy). — Voir *Vandenbulcke* (*Lionel*) et *Guy Vuillard* 1759

W

WAEGELL (Bernard). — Voir *Casanova* (*Joseph*) et *Bernard Waegell* 891

WALRANT (Paul), René SANTUS et Marc BAZIN. — Photo-oxydation de l'histidine et de la tyrosine en présence de tryptophane : intervention de l'oxygène singulet 149

WARTEL (Michel). — Voir *Fischer* (*Jean-Claude*) et *divers* 1579

WATELLE (Mme Jean-Paul), née Ginette MARION. — Voir *Niepce* (*Jean-Claude*) et Mme *Ginette Watelle-Marion* 627

WEINMAN (Serge). — Voir *Mailloux* (Mme *Maryvonne*) et *divers* 379

WEINMAN (Mme Serge), née Jacqueline HAAS. — Voir *Mailloux* (Mme *Maryvonne*) et *divers* 379

WEULERSSE (Jean-Marc). — Voir *Rigny* (*Paul*) et *divers* 1223

WILBERT (Yves), Mmes Hélène BREUIL et Nicole DHERBOMEZ. — Sur les propriétés électriques et les défauts de structure du sesquioxyde d'holmium à haute température 1723

WILHELM (Jean-Claude) et Jean-Michel BLOCH. — Étude de la nature et de la structure des cires de tourbes et d'acides humiques 1481

WOJTKOWIAK (Bruno). — Voir *Launay* (*Guy*) et *Bruno Wojtkowiak* 225

WÓYCICKA (Mme Wtadystaw), née Maria-Krystyna KRZYSTOFOWICZ, MM. Dominique RICHON et André VIALLARD. — Utilisation des courbes d'enthalpie d'excès des mélanges de liquides peu miscibles à des fins analytiques 983

WYJADLOWSKY (Thadée), Jean-Yves BOOS, Pierre POYET et Claude GOUX. — Influence du manganèse sur la nature des sulfures et sur la fragilité à froid et à chaud d'alliages fer - soufre - manganèse de haute pureté 383

Z

ZAHRA (Claude). — Voir *Barres* (Mlle *Marguerite*) et *divers* 363

ZEMB (Thomas). — Voir *Le Bail* (*Henri*) et *divers* 121

ZENAÏDI (Nézih), Robert RENAUD et François-André JOSIEN. — Étude conductimétrique du sesquioxyde d'antimoine fondu. 1297

ZINS (Daniel) et Michel ROBINEAU. — Sur le perthiocarbonate de strontium 951
— Le trithiocarbonate de tétraméthylammonium 1293

188384-73. Imp. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins. — Paris
Imprimé en France.